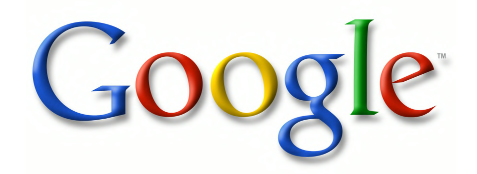
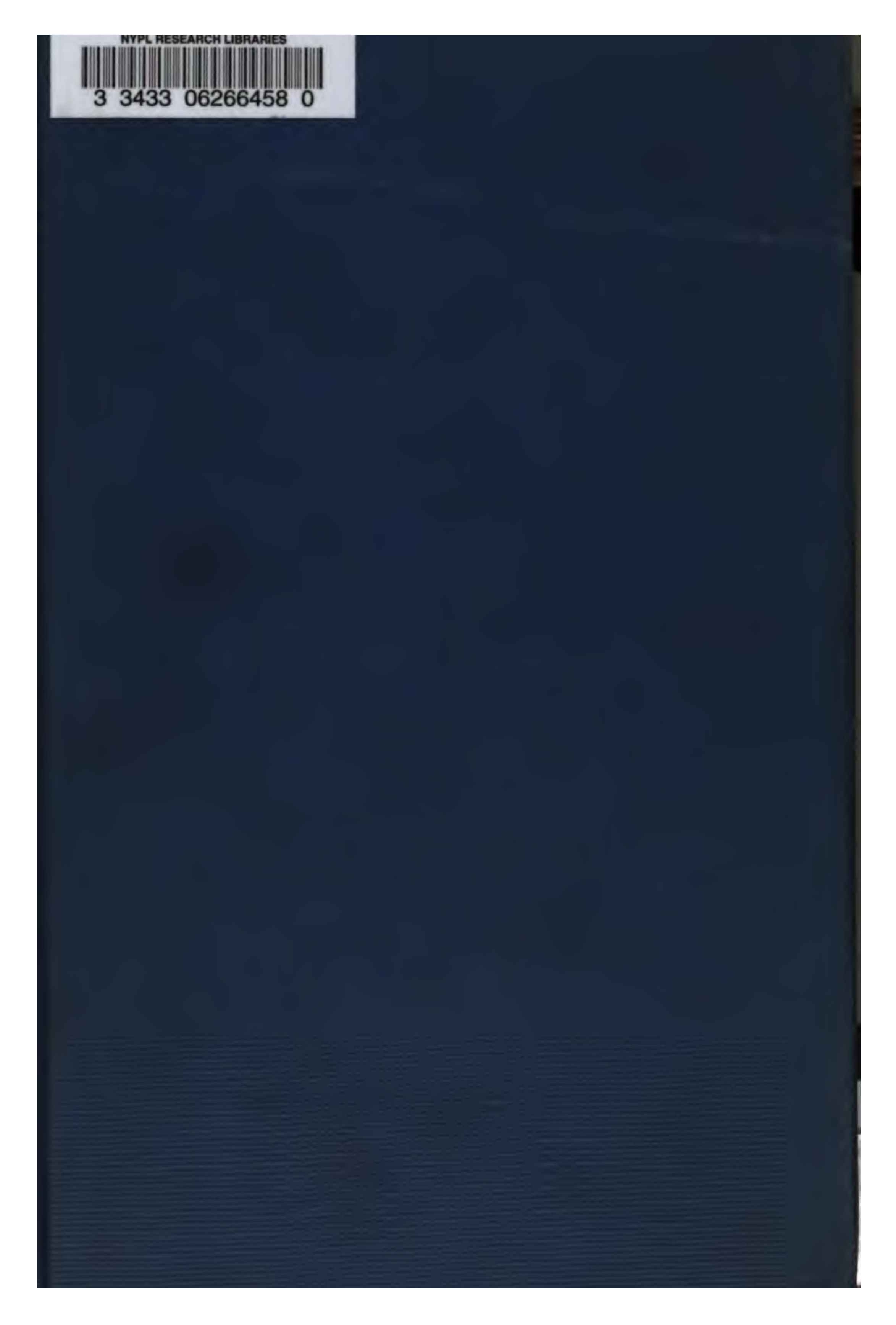


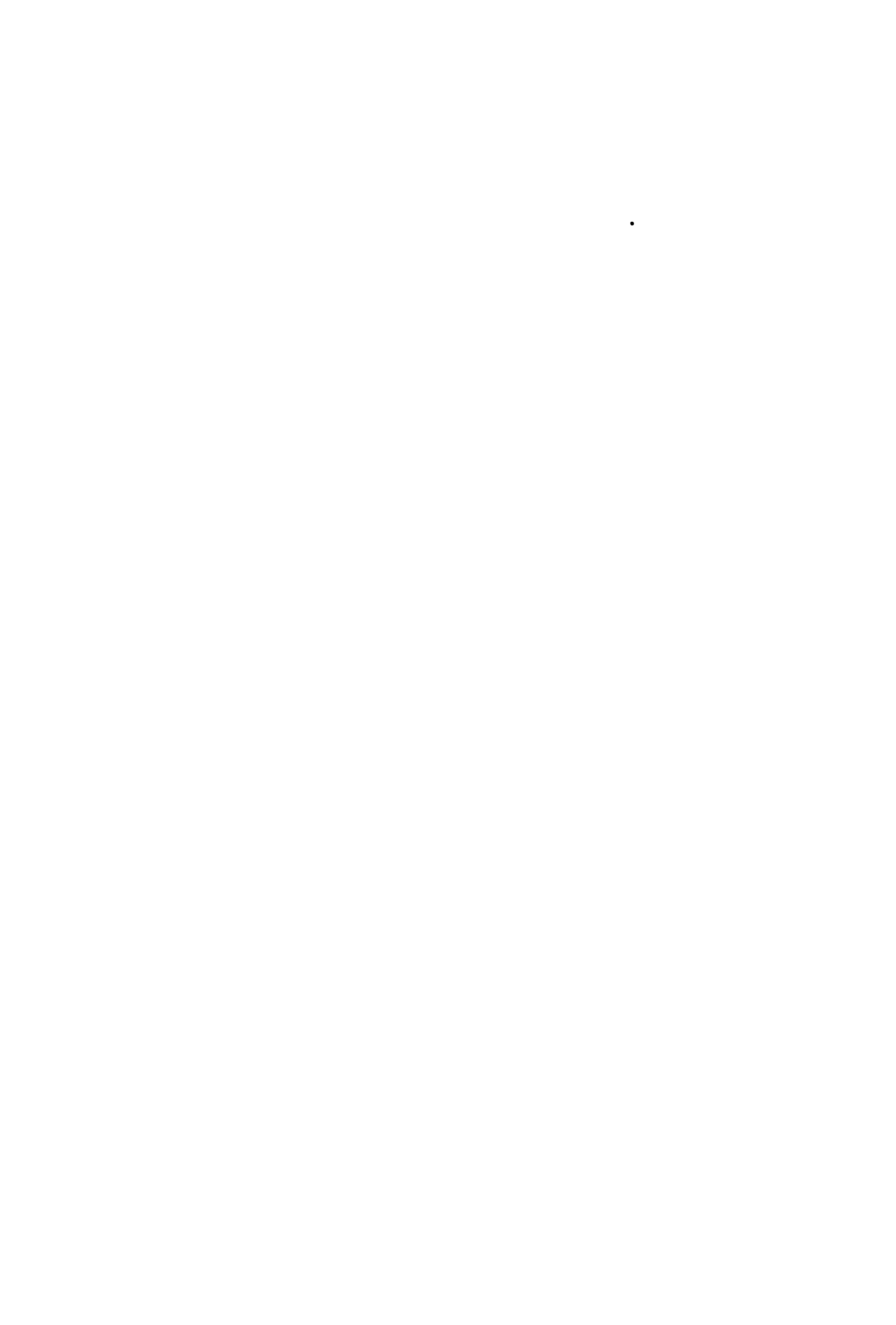


PAA

Annalen







ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 62.



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 62.

DER GANZEN FOLGE 298. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

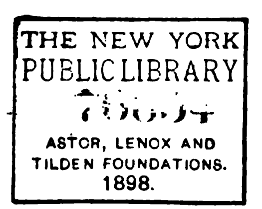
G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST ZWEI FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
1898.


THE ASTOR LIBRARY.
NY

Inhalt.

Neue Folge. Band 62.

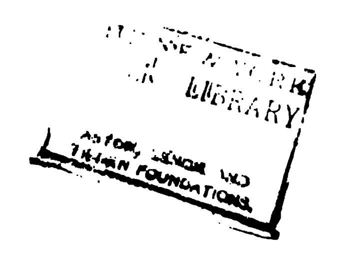
Neuntes Heft.

Geschlossen am 1. October 1897.

Zwölftes Heft.

Geschlossen am 25. November 1897.

Nachweis zu den Figurentafeln.



Ueber Fernewirkungen; von P. Drude.

(Referat für die 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Braunschweig, 1897; Section Physik.)

Inhalt: I. Definition und Auftreten von Fernewirkungen. — II. Die Zurückführung von Fernewirkungen auf Nahewirkungen und umgekehrt. a) Speculative Betrachtungen. b) Mathematische Betrachtungen. — III. Näherer Vergleich der Eigenschaften der electrisch-magnetischen Wirkungen und der Gravitation. — IV. Untersuchungen über die Gültigkeit des Newton'schen Gravitationsgesetzes. a) Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. b) Die Form des Gesetzes. — V. Bisherige Erklärungsversuche der Gravitation. a) Druckvermittelung. b) Stossvermittelung.

I. Definition und Auftreten von Fernewirkungen.

Wenn ein Körper A eine Wirkung ausübt auf einen räumlich von ihm getrennten Körper B, ohne dass andere Körper eine continuirliche materielle Verbindung zwischen A und B herstellen, so spricht man von einer Fernewirkung zwischen A und B. Diese Wortdefinition bedarf noch der näheren Ausführung in zweierlei Hinsicht, um eine Sinndefinition zu werden.

Was zunächst den Begriff der „Wirkung" anbelangt, so kann derselbe enger, als rein mechanischer Begriff, gefasst werden und weiter. — Für die engere Bedeutung ist daran zu erinnern, dass man seit Galilei festgesetzt hat, dass ein Körper einer Wirkung (Kraft) unterliege, wenn er nicht eine nach Grösse und Richtung constante Geschwindigkeit besitzt. Will man daher zur Definition der Fernewirkung in der reinen Mechanik alles Hypothetische vermeiden, was eventuell mit dem Gebrauche des Wortes „Wirkung" oder „Kraft" verbunden sein kann, wenn man nämlich darin eine *Ursache* der Bewegung erblickt, und will man nur rein Beobachtbares zur Definition heranziehen, so muss man allein aus den Bewegungen der Körper ein Kriterium für etwaige Fernewirkung construiren. Letzteres ist in verschiedener Weise möglich, am bequemsten so, dass man von einer Fernewirkung zwischen den räum-

lich getrennten Körpern *A* und *B* spricht, wenn ihre Beschleunigungscomponenten abhängen von der relativen Lage (eventuell auch der relativen Geschwindigkeit) beider Körper zu einander. Der einfachste Fall einer Fernewirkung besteht, wenn nur der relative Abstand der beiden Körper für die Wirkung maassgebend ist. In einigen Fällen hängt sie aber auch von der gegenseitigen Orientirung der Körper ab, selbst wenn ihre Dimensionen sehr klein im Vergleich zu ihrer relativen Entfernung sind, z. B. bei den magnetisirten Körpern. Letztere Fernewirkungen werden oft als *polare* unterschieden von jener ersten Klasse der Fernewirkungen. — Bei Fernewirkungen hängt die Energie des ganzen Systemes ausser von den absoluten Geschwindigkeiten der Körper auch noch von ihrer relativen Lage ab, oder noch allgemeiner ausgedrückt: es kommen in der Energieformel relative Ortsgrössen zwischen distincten Punkten des Raumes vor.

Fasst man den Begriff der Wirkung weiter, als in der reinen Mechanik, so würde man einem Körper *A* eine Wirkung auf einen anderen Körper *B* zuschreiben, falls bei Vorhandensein oder bei Zustandsänderungen von *A* gewisse Zustandsänderungen in *B* hervorgerufen werden, die nicht eintreten, falls *A* nicht vorhanden ist, oder seinen Zustand nicht ändert. Rechnet man zum Zustand eines Körpers auch seine Bewegung, so umfasst diese weitere Definition der Wirkung auch die rein mechanische Wirkung.

Zweitens möge noch hinsichtlich der Bedeutung des Wortes „continuirliche materielle Verbindung" darauf hingewiesen werden, dass letztere von zweierlei Art sein kann:

Entweder besteht die materielle Verbindung gleichzeitig, wie es z. B. der Fall ist, wenn zwischen *A* und *B* ein Seil geknüpft ist, oder *A* und *B* verschiedene Theile ein und desselben festen oder elastischen Körpers sind, oder wenn *A* und *B* in irgend eine, sie gemeinsam umspülende Flüssigkeit eintauchen. In diesen Fällen hat die Bewegung oder eventuell auch nur das Vorhandensein von *A* Einfluss auf die Bewegung von *B*, aber man spricht hier nicht von einer Fernewirkung, sondern von einer durch die materiellen Verbindungsstücke vermittelten Wirkung (infolge der Zugfestigkeit des Seiles, der elastischen Eigenschaften des verbindenden Körpers,

der Incompressibilität oder beschränkten Compressibilität der umspülenden Flüssigkeit).

Oder die materielle Verbindung zwischen A und B besteht nicht gleichzeitig, sondern wird durch Bewegung (Stoss) anderer Körper C, D etc. in nacheinander folgenden Zeiten hergestellt. Auch in diesen Fällen kann eine Bewegung, oder auch nur die Existenz von A die Bewegung des B beeinflussen; aber auch diese Fälle werden als vermittelte Wirkung von der Fernewirkung unterschieden.

Es mögen die beiden soeben besprochenen Klassen von vermittelten Wirkungen kurz als *Druckvermittelung*, und als *Stossvermittelung* bezeichnet werden. Die Stossvermittelung ist im wesentlichen auch eine Druckvermittelung, allerdings eine solche, bei der der Druck nur in bestimmten Zeitmomenten, nämlich während des Zusammenstosses, wirkt.

Nun giebt es aber viele Fälle, bei denen wohl eine continuirliche materielle Verbindung zwischen den Körpern A und B hergestellt ist, und trotzdem nimmt man eine Fernkraft zwischen A und B an. Dies tritt dann ein, wenn die materielle Verbindung für die Wirkung zwischen A und B ganz gleichgültig, oder höchstens modificirend, aber nicht wesentlich ist. Die Massenattraction, sowie die Kräfte zwischen electrisirten oder magnetisirten Körpern z. B. werden nur modificirt, wenn letztere in irgend welche materielle Flüssigkeiten eingetaucht sind, aber wesentlich ist diese materielle Umgebung der Körper nicht für die Wirkung, da diese ebenfalls, ja sogar kräftiger ohne materielle Umgebung, d. h. im Vacuum, zu Stande kommt. —

Solche Fälle werden also mit Recht zu den eigentlichen Fernwirkungen gerechnet, da sie nicht zum Typus der durch Druck oder Stoss vermittelten Wirkungen gehören. — Oft spricht man aber von *scheinbaren* Fernwirkungen zwischen den Körpern A und B, wenn sie nämlich bei materiell continuirlicher Verbindung Kräfte aufeinander äussern, die nur von der relativen Lage (bez. Geschwindigkeit) der beiden Körper A, B abhängen, für deren Zustandekommen aber die materielle Verbindung nothwendig ist. Dies tritt z. B. ein bei der Bewegung zweier Körper, die von einer Flüssigkeit umspült sind. Der Fall zweier pulsirender Kugeln in einer incompressibelen Flüssigkeit ist besonders

bekannt als der Typus einer scheinbaren Fernkraft zwischen den Kugeln; aber mit Recht wird man hier das Wort „scheinbar“ hinzusetzen, weil die Wirkung durch Druckvermittelung zu Stande kommt, und ohne die Anwesenheit einer umspülenden Flüssigkeit pulsirende Kugeln gar keine Wirkung aufeinander äussern würden, wenn man absieht von der meist unmerkbar kleinen Massenattraction. Auch die durch capillare Kräfte beeinflussten Bewegungen zweier Körper, die in einer Flüssigkeit eintauchen, gehören zu den scheinbaren Fernewirkungen. — In allen diesen Fällen kann man auch die Energieformel so umgestalten, dass in ihr die relative Lage der Körper vorkommt.

Nach diesen Erörterungen wird sich in den einzelnen Fällen meist leicht entscheiden lassen, wann wir die Erscheinungen als Fernewirkungen, und wann als vermittelte oder Nahewirkungen zu bezeichnen haben.

Fernewirkungen sind

a) in rein meschanischer Hinsicht (ponderomotorisch): die Massenattraction,

die Kräfte zwischen electrisirten Körpern,
„ „ „ magnetisirten „
„ electromagnetischen Wirkungen,
„ electrodynamischen „

b) in allgemeinerer Hinsicht (Wirkung auf Zustandsänderungen):

Die Erscheinungen der inducirten electrischen Ströme (insofern die Stromstärke, die in einem Körper fliesst, für seinen Zustand ebenfalls charakteristisch ist).

Alle Strahlungserscheinungen (insofern z. B. die Temperatur oder chemische Beschaffenheit sich durch Bestrahlung ändern kann).

Nahewirkungen sind u. a.:

die Erscheinungen der Elasticität,
„ „ des Stosses,
„ „ der Hydro- und Aeromechanik,
„ „ „ Capillarität,
„ „ „ Wärmeleitung
„ „ „ electrischen Leitung,

die electrische Potentialdifferenz beim Contact verschiedener Körper,
„ electrolytischen Erscheinungen,
„ chemischen Reactionen,
„ Aenderungen des Aggregatzustandes.

Man kann den Unterschied der Ferne- und Nahewirkungen dadurch kurz charakterisiren, dass man sagt, erstere pflanzen sich auch im Vacuum fort, letztere nur in der Materie. Es kann ja nun allerdings eine Verbindung von beiden verschiedenen Fortpflanzungsarten bei derselben Erscheinung vorkommen. So pflanzt sich nach den Anschauungen, die Poynting[1]) ausgebildet hat, längs eines von einem electrischen Strome durchflossenen Drahtes die Energie in seiner Umgebung (Vacuum) fort, während der Draht nur dazu dient, die in der Umgebung fliessende Energie in Wärme zu verwandeln. Da aber der materielle Draht wesentlich zum Zustandekommen der Erscheinung ist, so rechne ich diesen Fall zu den vermittelten oder Nahewirkungen.

Bei allen unter den Nahewirkungen angeführten Erscheinungen, z. B. auch bei chemischen Reactionen sind scheinbare Fernwirkungen (durch eine von gewissen Stellen des Raumes sich ausbreitende Zustandsänderung des materiellen Trägers der Erscheinungen) wohl denkbar, wie z. B. Liesegang[2]) eine scheinbare chemische Fernewirkung bei der Diffusion von Silbernitrat in kochsalzhaltiger Gallerte beschreibt. Nach den von Liebreich[3]) gefundenen Erscheinungen des todten Raumes bei Reactionen könnte man vielleicht denken an eine, allerdings noch sehr wenig verständliche scheinbare Fernewirkung der Oberfläche einer Flüssigkeit, die sie mit der Luft oder der Gefässwandung bildet. Indess ist die Erscheinung jetzt wohl ihres Mystischen entkleidet, seitdem sie sich durch die Untersuchungen Budde's[4]) durch Verdunstung des Reac-

---

1) J. H. Poynting, Philos. Transact. 2. p. 343. 1884.

2) R. E. Liesegang, „Chemische Fernwirkung". Düsseldorf 1896. Wied. Beibl. p. 189. 1897.

3) O. Liebreich, Berl. Ber. p. 959. 1886; p. 169. 1889; p. 1239. 1890; Ztschr. f. physik. Chem. 5. p. 529. 1890.

4) E. Budde, Ztschr. f. physik. Chem. 7. p. 586. 1891; Wied. Ann. 46. p. 173. 1892.

tionsproductes (Chloroform) erklärt, die natürlich in und dicht unter der freien Oberfläche der Flüssigkeit am stärksten ist.

II. Die Zurückführung von Fernewirkungen auf Nahewirkungen und umgekehrt.

a) *Speculative Betrachtungen.* Man findet meist die Ansicht ausgesprochen, dass reine Fernewirkungen etwas für den menschlichen Verstand unfassbares seien, und man hat sich deshalb vielfach bestrebt, alle Fernewirkungen als nur scheinbare hinzustellen und sie auf Nahewirkungen zurückzuführen, entweder durch die Hypothese der Druckvermittelung, oder der Stossvermittelung. Diese rein speculative Betrachtung muss als eine nothwendige erscheinen, sowie man durch die Erfahrung zu der Annahme genöthigt wird, dass gewisse Zustandsänderungen der Materie auch irgend welche Aenderungen im Zustande des umgebenden Vacuums herbeiführen müssen. Dies ist z. B., wie im III. Abschnitt näher ausgeführt werden soll, bei den electrischen Wirkungen der Fall.

Da es nun aber bei den reinen Fernewirkungen an einem materiellen Verbindungsgliede zwischen den aufeinander wirkenden Körpern fehlt, so hat man sich genöthigt gesehen, um dem leeren Raume die Vermittlerrolle zuweisen zu können, ihn mit gewissen physikalischen Eigenschaften auszustatten. Um dieses besser zu motiviren, macht man dann die Hypothese, dass der Raum nie wirklich leer sei, sondern dass er mit einem feinen Stoffe, der nicht der Gravitationswirkung unterliegt (der imponderabel ist), dem sogenannten *Aether*, stets angefüllt sei.

Es sind nun zwei Standpunkte zu unterscheiden: entweder legt man dem Aether, abgesehen von der Imponderabilität, qualitativ die gleichen Eigenschaften bei, die man direct an der ponderabeln Materie beobachtet, fasst ihn also als feinen elastischen, oder flüssigen Stoff auf, der (bei der Druckvermittelungshypothese) continuirlich oder (bei der Stossvermittelungshypothese) discontinuirlich vertheilt ist, oder man legt dem Aether wesentlich andere Eigenschaften, als der Materie bei, die lediglich zweckmässig so gewählt sind, um die thatsächlich beobachteten Fernewirkungen als nur scheinbare aus den Nahewirkungen deduciren zu können.

Der erste Standpunkt wird als befriedigender gelten, weil er eine einheitlichere Anschauung für die Gesammtheit der Erscheinungen schafft, indess ist auch von jenem zweiten Standpunkte aus die Construction einer einheitlichen Anschauung nicht von vornherein ausgeschlossen, wenn man nämlich die specifischen materiellen Eigenschaften, z. B. Cohäsion, Elasticität, Gravitation auf die Eigenschaften des Aethers zurückführt. Letzteres muss als ebenso berechtigt erscheinen, als der umgekehrte Weg, d. h. um sich concret auszudrücken: die Zurückführung der electrischen Wirkungen auf die Gesetze der Mechanik kann nicht a priori für befriedigender gelten, als der umgekehrte Weg, die specifischen Eigenschaften der Materie aus den Eigenschaften des Aethers abzuleiten.

Jedenfalls ist es als wünschenswerthes Ziel zu bezeichnen, wenn man zur Zurückführung der verschiedenen Fernewirkungen auf Nahewirkungen nur einerlei Art Aether gebraucht. Man könnte dann die Vorstellung der Anfüllung des leeren Raumes mit einem feinen Stoffe vermeiden, die zu Schwierigkeiten führt, wenn man z. B. an die Allgegenwart des Aethers, auch in der Materie, denkt. Man könnte nämlich sagen: der Raum hat stets gewisse physikalische Eigenschaften, die in den von Materie besetzten Stellen modificirt sind. Diesem Ziele des einheitlichen Aethers hat man sich bedeutend genähert, als durch die von Faraday wohl zuerst ausgesprochene und besonders von Maxwell mathematisch verfolgte Idee der electromagnetischen Lichttheorie der sogenannte Lichtäther als identisch hingestellt wurde mit dem Aether, der die electrischen und magnetischen Wirkungen vermittelt.

Indess, wie im V. Abschnitt besprochen werden soll, kann man noch nicht behaupten, dass die Zurückführung der Massenattraction auf die Nahewirkung desselben Aethers gelungen sei. Wenn überhaupt bei der Massenattraction eine Reduction auf Nahewirkung theilweise gelungen ist, so sind es jedenfalls andere Eigenschaften, die dem Vermittler hier beigelegt werden, als dem Lichtäther.

Von den oben angeführten eigentlichen Fernewirkungen wurden die Strahlungserscheinungen (zunächst nur die des Lichtes) zuerst als vermittelte Wirkungen aufgefasst, denn sowohl die Newton'sche Emissionstheorie, als die Huygens'-

sche Undulationstheorie benutzen vermittelte Wirkungen, ersterer die Stoss-, letzterer die Druckvermittelung. Bei den Strahlungserscheinungen muss die Zurückführung auf Nahewirkungen nothwendig erscheinen wegen ihrer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Es erfordert in der That das Princip der Erhaltung der Energie, dass man auch für die Zeit, während der die Leuchtenergie eines momentan aufleuchtenden Körpers A denselben verlassen, aber einen anderen Körper B noch nicht erreicht hat, einen Träger, einen Sitz der Energie angeben kann. Bei Strahlung durch den leeren Raum muss also letzterer Träger von Leuchtenergie sein können, man muss also eine Beeinflussung des leeren Raumes durch einen leuchtenden Körper annehmen.

Anders steht die Sache bei der Massengravitation. Für sie ist bisher nicht mit Sicherheit eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit nachgewiesen worden (vgl. weiter unten den IV. Abschnitt) und die Meinung, ob man überhaupt jede Fernewirkung, speciell besonders die Gravitation, auf Nahewirkungen zurückführen soll, ist nicht eine allgemein adoptirte.

Was zunächst die Stellung von Newton selber anbelangt, so sind seine Publicationen und Briefe sowohl von den Anhängern der directen Fernewirkung, als auch von den Anhängern der vermittelten Wirkung in ihrem Sinne ausgelegt worden. [1]) Die Ansicht, dass Newton ein Verfechter der unvermittelten Fernkraft gewesen sei, ist jedenfalls durch die Neuherausgabe seiner „Principien der Naturlehre“ durch Cotes veranlasst. Als zweifelhaft kann angesehen werden, ob Newton sich ganz im Einverständniss mit Cotes befand oder nicht. Mir scheint wahrscheinlich, dass Newton die ganze Fragestellung nicht

---

1) Man vgl. hierüber F. Rosenberger, „Isaac Newton und seine physikalischen Principien“, Leipzig 1895. C. Isenkrahe, „Isaac Newton und die Gegner seiner Gravitationstheorie unter den modernen Naturphilosophen“, Progr. d. Gymn. in Crefeld 1878. „Das Räthsel der Schwerkraft“, Braunschweig 1879.

Es interessirt natürlich nur historisch, ob Newton ein Verfechter der unvermittelten Fernkraft gewesen ist oder nicht. Denn seine Autorität als bestärkenden Grund für oder gegen die Annahme von Fernkräften zu benutzen, ist bei der Methode der exacten Wissenschaften unzulässig.

von actueller Bedeutung erschienen ist, da es ihm vor allem auf Darstellung beobachtbarer Erscheinungen ankam. So sagt er in seinen Principien:

„Ich habe noch nicht dahin gelangen können, aus den Erscheinungen den Grund der Eigenschaften der Schwere abzuleiten und Hypothesen erdenke ich nicht."

Im Sinne einer Vermittelung durch ein geistiges Agens sprechen die Worte, welche Newton am Schlusse seines Werkes ausspricht.

„Es würde hier der Ort sein, etwas über die geistige Substanz hinzuzufügen, welche alle festen Körper durchdringt und in ihnen enthalten ist. Durch die Kraft und Thätigkeit dieser geistigen Substanz ziehen sich die Theilchen der Körper wechselseitig an .... Aber es sind noch nicht genug Versuche angestellt, um die Gesetze, nach denen diese geistige Substanz wirkt, bestimmen zu können."

In sehr verschiedener Weise sind die Worte interpretirt worden, welche Newton an Bentley schreibt:

„Dass die Gravitation der Materie wesentlich, inhärent und anerschaffen sein sollte, sodass ein Körper auf einen anderen wirken könnte auf die Entfernung hin durch den leeren Raum, ohne die Vermittelung von irgend Etwas, durch welches ihre Action und Kraft von einem zum anderen geleitet werden könnte, das ist nach meinem Dafürhalten eine so grosse Absurdität, dass ich glaube, kein Mensch, welcher in philosophischen Dingen eine genügende Denkfähigkeit hat, kann jemals darauf verfallen. Die Gravitation muss durch ein Agens, welches konstant nach gewissen Gesetzen wirkt, verursacht sein; ob aber dieses Agens materiell oder immateriell ist, habe ich der Ueberlegung meiner Leser überlassen."

Nach diesen Worten scheint Newton eine unvermittelte Fernewirkung ausgeschlossen zu haben, man muss aber wohl Zöllner[1]) Recht geben, wenn man aus dem Zusammenhange, in welchem jener Brief an Bentley mit religiösen Fragen steht[2]), als wahre Meinung Newton's die Unterlegung einer transcendentalen Ursache für die Fernewirkung ansieht. Dann

1) Zöllner, Wissensch. Abhandl. 1. p. 16.

2) Bentley sah in der unmittelbaren Gravitation den Beweis, „dass ein immaterieller lebender Geist die todte Materie lenkt."

würde aber allerdings Newton sich wesentlich unterscheiden von denjenigen, die die Fernewirkung auf nicht transcendentale Nahekräfte zurückführen wollen.

Zöllner steht auf dem Standpunkt der reinen Fernewirkung; nach ihm besteht die Materie aus positiven, mit Lust und Unlust begabten Atomen, die nach dem Weber'schen electrischen Grundgesetz aufeinander wirken. Die attractiven Kräfte sollen die repulsiven äusserst wenig übertreffen, so wenig, dass durch die feinsten electrostatischen Versuche der Unterschied unmerkbar ist. Bei Anhäufung einer genügend grossen Anzahl electrisch geladener Atome in der Materie kann man dann trotzdem die Gravitation in der, der Erfahrung entsprechenden Intensität construiren. Für die Art und Weise der Zöllner'schen Deduction ist charakteristisch, wie er gegen den Satz zu Felde zieht: Corpus ibi agere non potest, ubi non est, der die Unbegreiflichkeit der unvermittelten Fernkraft ausdrückt. Zöllner sagt: „Wo *ist* ein Körper? Da, wo er wirkt. Der Mond existirt also an der Erdoberfläche, da dort seine Wirkungen wahrnehmbar sind.“ Durch eine derartige Deduction wird in der That der Unterschied zwischen Fernkräften und Nahekräften völlig verwischt, es würde aber dann auf die Frage herauslaufen, weshalb nehmen wir mit Hülfe anderer Eigenschaften, z. B. der Undurchdringlichkeit mit Hilfe des Tastgefühls, ganz andere, und zwar bestimmte Grenzen der materiellen Körper wahr, während sie vermöge ihrer Gravitationseigenschaft völlig unbegrenzt und völlig gegenseitig durchdringlich sind. Mit der Art sophistischen Kampfmitteln wird die bestehende Schwierigkeit nicht überwunden.

Die Idee der Zurückführung der Fernkräfte auf Nahekräfte hat besonders wieder neue Bestärkung erfahren, seit durch Faraday und Maxwell dieses für die electrischen und magnetischen Wirkungen mit glänzendem Erfolge durchgeführt war. So finden sich besonders in England begeisterte Anhänger für diese Idee, zu denen wir auch z. B. William Thomson zählen müssen. Indess sind selbst in England die Wogen des Kampfes oft hochgegangen, wie eine lebhafte Discussion beweist zwischen Browne[1]) einerseits, für den die

---

1) W. R. Browne, Phil. Mag. (5) **10.** p. 437. 1880; **11.** p. 129, 379. 1881. Dort nennt Browne auch Cayley als einen Anhänger seiner

Nahekräfte nicht begreiflicher als die Fernkräfte sind, und Lodge, Preston und Allen[1]) andererseits, die letztere verwerfen.

In Deutschland haben die hervorragenden Vertreter der Physik ihre Ansichten über Betrachtungen rein speculativer Natur wohl nur selten geäussert. Offen spricht sich E. du Bois-Reymond in seiner Rede „Ueber die Grenzen des Naturerkennens“ aus, indem er sagt: „Durch den leeren Raum in die Ferne wirkenden Kräfte sind an sich unbegreiflich, ja widersinnig.“

Gegen die Möglichkeit der Zurückführung der Fernewirkungen auf Nahewirkungen ist oft angeführt worden, dass selbst die typischen Nahewirkungen, wie der Stoss zweier verschiedener Körper oder die elastischen Eigenschaften eines Körpers, wenn man sie genügend scharf analysirt, eigentlich selbst Fernewirkungen, allerdings nur in minimalen Distanzen sind. So wird eine wirkliche Berührung zweier materieller Körper, z. B. beim Stoss, nie erreicht, wie man optisch an dem Berührungsfleck zweier Newton'scher Farbengläser nachweisen kann, und um sich eine Vorstellung von den Gestaltsänderungen elastischer Körper machen zu können, muss man letztere aus materiellen Punkten aufgebaut denken, die gewisse relative Abstände besitzen. Man würde daher die eigentlichen Fernewirkungen, wie z. B. die Gravitation, nur durch eine Kette von Wirkungen in kleineren Entfernungen ersetzen, wenn man sie z. B. auf Druckvermittelung elastischer Körper zurückführt.[2])

Dieser Ansicht gegenüber ist zu bemerken, dass ein wirklicher continuirlicher Zusammenhang zweier verschiedener Körper bei der Berührnng oder zweier Theile ein und desselben Körpers trotz etwaiger Molecularstructur desselben wohl als bestehend gedacht werden kann durch Einführung des Be-

---

Ansicht, indem er aus einem Briefe citirt, in welchem Cayley schreibt: „Ich bin immer der Ansicht gewesen, dass die Wirkung zweier Körper durch die Ferne keine grösseren Schwierigkeiten darbietet, als die Wirkung zweier Körper bei der Berührung.“

1) O. Lodge, Phil. Mag. (5) **11.** p. 36. 220. 1881; S. T. Preston, l. c. p. 38; A. J. C. Allen, l. c. p. 74.

2) So schliesst auch P. du Bois-Reymond in Naturw. Rdsch. [illegible]. p. 169. 1888.

griffes des Aethers. Die Thatsachen der Chemie, der Electrolyse, sowie die Dispersionserscheinungen des Lichtes lassen sich allerdings am bequemsten und einheitlichsten so beschreiben, dass man einen materiellen Körper als aus molecularen Inhomogenitäten bestehend auffasst, nichts nöthigt aber dazu, dass diese molecularen Gebilde wirkliche Fernkräfte (in molecularen Distanzen) aufeinander äussern. Man kann z. B. denken, dass diese Molecularkräfte electrischer Natur sind[1]), und diese würden sich dann durch Nahewirkungen durch den Aether hindurch von Molecül zu Molecül fortpflanzen können, wie man es nach Maxwell für die electrischen Wirkungen zweier räumlich weit voneinander getrennten Körper annimmt.

Von vornherein muss aber anerkannt werden, dass, wenn man von speculativen Betrachtungen über die Schwierigkeit im Verständniss von Fernewirkungen absieht, der umgekehrte Weg, nämlich alle Wirkungen, auch die scheinbaren Nahewirkungen, als Fernewirkungen aufzufassen, zur einheitlichen Darstellung sämmtlicher Erscheinungen wohl zu versuchen ist.

Dieser Versuch ist, besonders seit dem Auftreten Newton's, zur Erklärung der elastischen und optischen Eigenschaften, sowie derer der Capillarität mehrfach gemacht worden. Ich nenne hier Navier, Poisson, Cauchy, Laplace, Gauss, Franz Neumann.

Bemerkenswerth ist, dass auch Faraday, der die Nahewirkungen in der Electricität einführte, zu den Anhängern der Fernewirkung hinsichtlich seiner Anschauung über die Constitution der Materie zu zählen ist. In seiner Arbeit: „A Speculation on the Nature of Matter" (1844) schliesst er sich der Boscovich'schen[2]) Theorie an, nach der die Materie aus punktförmigen Fernkraftcentren bestehen sollte.

---

1) Ein bemerkenswerther Versuch, die Molecularkräfte und die elastischen Eigenschaften in dieser Weise der Rechnung zu unterwerfen, ist von B. Galitzin „Ueber die Molecularkräfte und die Elasticität der Molecüle" (Bullet. de l'Acad. Impér. de Sc. de St. Petersb. (5) 3. 1895.) gemacht worden. Die Molecüle werden dabei als electromagnetische Resonatoren aufgefasst. Die Gravitation hat der Verf. aus seinem Ansatz allerdings nicht abgeleitet.

2) Philosoph. natur. theoria redacta ad unic. leg. virium in nat. exist. 1758.

Seit dem glänzenden Erfolge, den das Newton'sche Gravitationsgesetz zur Beschreibung der Himmelsmechanik zu verzeichnen hatte, war es leicht verständlich, dass man einen dem Newton'schen ähnlichen Formalismus auch auf andere Disciplinen anwandte. Es ist aber dieses nur als ein Versuch anzusehen, um die Erscheinungswelt mathematisch darzustellen, den Stempel höherer Exactheit und Strenge trägt er nicht mehr und nicht weniger an sich, als der Versuch, die Erscheinungen durch Nahewirkungsgesetze zu beschreiben. Wenn man von philosophischen Speculationen absieht, so wird allein der Erfolg in der Darstellung des Beobachtbaren entscheiden, welcher Weg als der vortheilhaftere erscheint. Der Erfolg spricht aber bei diesen Gebieten gegen Einführung dieser molecularen Fernkräfte. Es ist bekannt, mit welchen Schwierigkeiten und umständlichen Rechnungen Cauchy und Neumann zu kämpfen hatten, um aus ihren Fernkräften die optischen Eigenschaften isotroper und krystallisirter Körper abzuleiten; in der Elasticitätstheorie führt ausserdem jener Ansatz zu directem Widerspruch mit der Erfahrung, insofern für einen isotropen Körper die sogenannte Poisson'sche Relation zwischen den beiden Elasticitätsconstanten bestehen müsste, was aber im allgemeinen nicht der Beobachtung entspricht. Erst durch Einführung polarer Fernkräfte (s. oben p. II) kann man nach Voigt[1]) diese Schwierigkeit heben.

Diese Complicationen werden vermieden, wenn man die elastischen Erscheinungen als Nahewirkungen darstellt, denen zufolge die Gestalt eines Volumenelementes abhängt allein von den auf dasselbe Element ausgeübten Drucken. — Die Optik erfährt eine widerspruchsfreie Darstellung, indem man auf sie die Nahewirkungsgesetze des electromagnetischen Feldes anwendet.

In der Capillaritätstheorie führt zwar die Einführung molecularer Fernkräfte nicht zu Widersprüchen mit der Erfahrung, ihre Einführung erscheint aber als keine nothwendige und durch Experimente direct geforderte. Die Capillaritätserscheinungen werden viel einfacher und directer aus der Er-

---

1) W. Voigt, Abhandl. d. königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 34. p. 52. 1887.

fahrung abgeleitet, wenn man das einzige Nahewirkungsgesetz benutzt, dass zur Vergrösserung der Oberfläche einer Flüssigkeit, sei sie nun die Grenzfläche gegen das Vacuum, ein Gas, einen festen Körper, oder gegen eine andere Flüssigkeit, ein positiver oder negativer Arbeitsaufwand erforderlich ist. Um dieses Gesetz aus einer tieferen Ursache abzuleiten, sind nicht etwa doch moleculare Fernkräfte der einzelnen Flüssigkeitsmolecüle nothwendig, es genügt schon die Annahme, dass ein in der Oberfläche liegendes Flüssigkeitstheilchen sich in einem anderen Zustande befindet, als wenn es in das Innere geführt ist; man kann z. B. nach Stefan[1]), wie in dem Bilde der chemischen Affinitätskräfte, an eine Beeinflussung der einander berührenden Molecüle bez. Atome denken: um ein Molecül aus dem Inneren an die Oberfläche zu bringen, sind die halbe Anzahl der Bindungen mit den Nachbarmolecülen zu lösen. Jedenfalls sind Fernewirkungen in kleinen Distanzen nach den bisherigen Erfahrungsthatsachen keine nothwendige Vorstellung.

Andererseits kann man aber im Gebiete der Gravitation keinen Vortheil der Darstellung vermittelst Nahewirkungen vor der Idee der unvermittelten Fernewirkung constatiren. Es soll dies im Abschnitt V noch näher beleuchtet werden.

b) *Mathematische Betrachtungen.* Es soll jetzt näher besprochen werden, inwiefern sich der mathematische Ausgangspunkt zur Berechnung der in der Natur vorkommenden Erscheinungen unterscheidet, je nachdem man denselben Fernkräfte oder Nahekräfte unterlegt.

Nach dem Standpunkt der Fernkräfte steht eine Zustandsgrösse $\mathfrak{H}_1$ (z. B. die Beschleunigung) an irgend einer Stelle P des Raumes in einer mathematisch zu formulirenden Abhängigkeit von einer gleichartigen oder anderen Zustandsgrössen $\mathfrak{H}_2, \mathfrak{H}_3 \ldots$ an einer oder mehreren *anderen* Stellen P_1, $P_2 \ldots$ des Raumes; wenn man dagegen die Existenz der Nahewirkungen mathematisch ausdrücken will, so muss man nach Beziehungen suchen, denen zufolge der Werth des Zustandes $\mathfrak{H}_1$ an der Stelle P nur abhängt von dem Werthe der Zustände $\mathfrak{H}_2, \mathfrak{H}_3 \ldots$ an *derselben* Stelle P des Raumes.

---

1) J. Stefan, Wied. Ann. **29**. 663. 1886.

Formell kann man eine Erscheinung auf Nahewirkungen zurückgeführt ansehen, wenn man als hinreichenden Ausgangspunkt zu ihrer völligen Berechnung eine Differentialgleichung oder ein System von simultanen Differentialgleichungen aufgestellt hat. Denn die dort auftretenden verschiedenen Differentialquotienten sind als gewisse Zustandsgrössen $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \mathfrak{H}_3 \ldots$ aufzufassen, welche sich alle auf dieselbe Stelle des Raumes beziehen. Die Integration solcher Differentialgleichungen ergiebt dagegen allemal Beziehungen zwischen distincten Punkten des Raumes, und diese Integrale wären die Fernkraftgesetze für das betreffende Erscheinungsgebiet, wenn man sie von vornherein zum Ausgangspunkt der Rechnung gewählt hätte. So sind z. B. die nach dem Newton'schen Gesetz wirkenden Centralkräfte das Integral des Nahewirkungsgesetzes:

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 4\pi \varrho,$$

wo X, Y, Z die Kraftcomponenten, ϱ die (electrische, magnetische, materielle) Dichtigkeit bedeuten.

Hiernach würde es in rein praktischer Hinsicht als eine unnöthige Complication erscheinen, wenn man von den Nahewirkungsgesetzen ausgeht, da die Fernkraftgesetze uns die Integrale geben und die Rechnung bequemer direct an letztere anknüpft. Diese Bemerkung ist gewiss auch richtig im Gebiete der Gravitation, im Gebiete der electrischen und magnetischen Wirkungen trifft es aber nicht zu in den Fällen, in welchen der Raum nicht von einerlei homogener Substanz (oder Aether) überall angefüllt ist. Es treten nämlich bei nicht homogener Raumanfüllung bedeutende Complicationen der Fernkraftgesetze auf, wenn die Fernkraft zwischen zwei Körpern A und B in ihrer Intensität abhängig ist von der Beschaffenheit des die Körper A und B umgebenden Mediums. Dies trifft bei der Gravitation nicht zu[1]), aber wohl im Gebiete der Electricität und des Magnetismus. Haben wir z. B. den Fall, dass von zwei electrisch geladenen Körpern nur der

1) Die sogenannten Auftriebserscheinungen sind leicht in Rechnung zu bringen und sind von wesentlich anderem Charakter, als die Verminderung der Anziehung zweier electrisirter Körper beim Eintauchen in ein Dielectricum. Im ersteren Falle hat die Umgebung selbst Masse, im letzteren ist die Umgebung ohne Ladung.

eine in eine isolirende Flüssigkeit eintaucht, so lässt sich der Ausgangspunkt der Rechnung als Nahewirkungsgesetz sofort hinschreiben, die Integration desselben, d. h. die Ermittelung des Fernkraftgesetzes ist aber eine sehr schwierige, meist in geschlossener Form unlösbare Aufgabe. Es ist bekannt, dass in diesem Falle die freie Oberfläche der isolirenden Flüssigkeit als Ausgangspunkt gewisser Fernkräfte anzusehen ist, deren Intensität aber nur sehr schwierig zu finden ist.

Bei solchen Aufgaben wie hier, bei denen die Wirkung zwischen zwei Körpern von der Natur ihrer Umgebung abhängt, und letztere aus mehreren verschiedenartigen Medien besteht, erfordert die Lösung vor allem die Aufstellung der Grenzbedingungen beim Uebergang über die Trennungsfläche zweier verschiedener Medien, mag man nun auf dem Standpunkte der Fernkräfte oder der Nahekräfte stehen. Es ist nun bemerkenswerth, dass letztere, wie mir wenigstens scheint, diese Grenzbedingungen ungekünstelter liefern als erstere.

Vom Standpunkte der Fernkräfte macht die Bestimmung der electrischen Kraft auf einen inneren Punkt P eines electrisch polarisirten Mediums Schwierigkeit. Man denkt sich letzteres als kleines Volumelement um den Punkt P fortgenommen, aber die Gestalt dieses Volumelementes hat dann Einfluss auf das Resultat. Die Grenzbedingungen für die electrische Kraft beim Uebergang über die Grenze zweier Medien können nur erhalten werden durch die Annahme, dass auch für einen inneren Punkt das polarisirte Medium so wirkt, als ob es nur an seiner Oberfläche Ladung besässe.

Vom Standpunkte der Nahekräfte werden die Grenzbedingungen dadurch erhalten, dass man die Grenze selbst nicht als mathematische Fläche auffasst, sondern als eine sehr dünne Uebergangsschicht, in welcher sich in der auf der Grenze normalen Richtung die Natur des Mediums sehr schnell, aber stetig, ändert. Es kommt also zunächst darauf an, die Nahewirkungsgesetze für ein inhomogenes Medium zu besitzen. Da directe Beobachtungen sich nur auf Wirkungen in homogener Umgebung beziehen, so kann man natürlich die Nahewirkungsgesetze für ein inhomogenes Medium nur durch einen hypothetischen Schluss aus der Erfahrung schöpfen. Es liegt nahe, folgendes anzunehmen: Wenn ein Nahewirkungsgesetz für

das homogene Medium in einer Form ausgesprochen ist, in der es von der Natur der betrachteten Raumstelle ganz unabhängig erscheint, so wird es in dieser Form auch für ein inhomogenes Medium gelten.[1]) Im Gebiete der Electricität und des Magnetismus ergiebt sich nun, dass nicht für den Kraftfluss, sondern für den Inductionsfluss an irgend einer Raumstelle ein Nahewirkungsgesetz gilt, welches von der Magnetisirungs- bez. Dielectricitätsconstante des Raumes unabhängig ist. Wendet man dieses Gesetz auf die unendlich dünne Uebergangsschicht zwischen zwei verschiedenen Medien an, so erhält man sofort die Grenzbedingung, nämlich: Stetigkeit des Inductionsflusses.

Die erörterten Punkte könnten wohl den Nahewirkungsgesetzen einen Vorzug zur mathematischen Darstellung der electrischen und magnetischen Erscheinungen sichern, aber als wirklich nothwendig brauchten sie deshalb noch nicht zu erscheinen. Dies letztere tritt erst ein, wenn zeitlich sehr schnell veränderliche electrische und magnetische Felder in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden. Es soll davon im nächsten Abschnitt die Rede sein.

Die Energieformel kann man ebenfalls in verschiedene Gestalt bringen, die man je nach dem besonderen mathematischen Gewande vom Standpunkt der Fernkräfte, oder der Nahekräfte interpretiren kann. Vom ersteren Standpunkte aus, treten, wie schon oben p. II bemerkt wurde, in der Energieformel relative Raumgrössen (z. B. Entfernungen) zwischen distincten Punkten des Raumes auf. Nach dem Standpunkte der Nahekräfte muss die Energieformel ein Raumintegral sein, dessen Elemente Zustandsgrössen sind, die sich in jedem Elemente nur auf die eigene Raumstelle beziehen.

Die Formel für die Energie:

$$E = \sum \frac{m m'}{r}$$

---

1) Ich habe diese Annahme in meinem Buche „Physik des Aethers" p. 10 den Satz „von der Unveränderlichkeit der Nahewirkungen" genannt, und habe mich dort im weiteren Verlaufe dieser Annahme mehrfach bedient, um das schliessliche Resultat zu erhalten, dass die Hertz'schen Gleichungen des electromagnetischen Feldes auch für inhomogene Körper gelten. Geht man von der letzten Voraussetzung von vornherein aus, so ergeben sich, wie Hertz in Wied. Ann. **40**, p. 589, 1890 gezeigt hat, sämmtliche Grenzbedingungen sofort.

entspricht der Fernewirkung, in der Formel:

$$E = \tfrac{1}{2} \sum m V,$$

in welcher V das Potential an der mit Masse m belegten Stelle ist, kommen zwar relative Ortsgrössen zwischen verschiedenen Punkten des Raumes nicht vor, trotzdem entspricht die Formel noch nicht der Annahme von überall existirenden Nahewirkungen, da die von Masse freien Stellen, d. h. das Vacuum, in obiger Formel nicht vorkommen. Erst die Form

$$E = \frac{1}{8\pi}\int d\tau \left\{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right\} = \frac{1}{8\pi}\int d\tau\, \mathfrak{F}^2$$

entspricht überall vorhandenen Nahewirkungen. In einem Volumenelement $d\tau$ kann die Energie $1/8\pi d\tau . \mathfrak{F}^2$, wo $\mathfrak{F}$ die resultirende Feldstärke ist, als localisirt angenommen werden.

Wenn die zeitlichen Veränderungen der Energie eines Raumes durch ein über die Oberfläche desselben zu nehmendes Integral dargestellt wird, so kann man die in demselben auftretenden Integralelemente vom Standpunkte der Nahewirkungen aus anschaulich als Strömungscomponenten der Energie interpretiren. In dieser Weise hat Poynting[1]) die Energieströmung im electromagnetischen Felde untersucht und von Wien[2]) sind derartige Betrachtungen erweitert und auf andere Gebiete der Physik (Hydromechanik, Elasticität) ausgedehnt worden. Es ist übrigens die Bestimmung der Energieströmung aus dem Oberflächenintegral keine eindeutige, sondern man könnte beliebige Strömungscomponenten einer sozusagen incompressibelen Grösse stets willkürlich hinzufügen, d. h. einer Grösse, deren Gesammtfluss durch eine geschlossene Oberfläche stets Null ist.

In diesem Abschnitt b) sind die Nahewirkungen rein von ihrer formellen Seite betrachtet worden. Die hier erörterte Art und Weise der Zurückführung der Fernewirkungen auf Nahewirkungen, z. B. der einfache Ersatz des Newton'schen Gesetzes durch die Differentialgleichung $\Delta V = -4\pi\varrho$, genügt aber den Ansprüchen vieler Forscher noch nicht, die durch anschauliche detaillirte Bilder (am liebsten entnommen aus

---

1) J. H. Poynting, Phil. Transact. **2.** p. 343. 1884.

2) W. Wien, Wied. Ann. **45.** p. 685. 1892; **47.** p. 336. 1892.

rein mechanischen Vorstellungen) das Zustandekommen des Nahewirkungsgesetzes, der Differentialgleichung, erläutert wissen wollen. Das Streben, solche Bilder zu construiren, hat eine, nicht nur von philosophischen Gründen getragene Berechtigung, wenn man dem Bilde einen heuristischen Werth zur Auffindung bisher ungekannter Gesetzmässigkeiten und Eigenschaften beilegen kann. In dieser Beziehung hat die Vorstellung der kinetischen Gastheorie thatsächliche schöne Erfolge. — Für die electrische Theorie hat schon Maxwell, der zuerst die Idee der Nahewirkungen dort formell durchgeführt hat, sich bestrebt, ein ausreichendes mechanisches Bild zu liefern. Diese seine Bestrebungen sind von verschiedenen Seiten zu verbessern gesucht werden, ich brauche auf diese Bilder aber wohl hier nicht einzugehen, da an dieser Stelle vor kurzer Zeit von Boltzmann[1]) eine Uebersicht über dieselben gegeben ist. Besondere Schwierigkeiten macht zum Theil die Darstellung der electrostatischen Eigenschaften, und man kann wohl behaupten, dass bis jetzt noch kein mechanisches Bild für die Electricitätstheorie allen Ansprüchen genügt. Vor allem mag als grosser Uebelstand hervorgehoben werden, dass die Vorstellungen über die Constitution und die Mechanik des freien Aethers so complicirt sind, dass man sich vielleicht schliesslich doch damit begnügen wird, dem Aether Nahewirkungsgesetze zuzuschreiben, die wir wohl aus der Erfahrung mehr und mehr kennen lernen, die wir aber nicht aus den Eigenschaften der ponderabeln Materie, d. h. nach einem mechanischen Bilde, interpretiren können.

Von den mechanischen Bildern zur Erläuterung der Gravitation soll im letzten Abschnitt die Rede sein.

III. Näherer Vergleich der Eigenschaften der electrisch-magnetischen Wirkungen und der Gravitation.

In der jetzigen Zeit wird wohl ziemlich allgemein angenommen, dass die electrisch-magnetischen Wirkungen that-

1) L. Boltzmann, Verhandl. deutsch. Naturforscher und Aerzte, Nürnberg 1893. — Eine Uebersicht und Literaturzusammenstellung findet sich auch in Boltzmann, Vorlesungen über die Maxwell'sche Theorie, sowie in Winkelmann, Handb. der Physik, (2) 3. p. 560—581 (Autor Graetz.)

sächlich aus Nahewirkungen bestehen, während man dieses von der Gravitation mindestens nicht als erwiesen behaupten kann. Worin liegt nun der specifische Unterschied beider Erscheinungsklassen?

Man könnte zunächst denken an die Vorzeichendifferenz: gleichartige electrische oder magnetische Ladungen stossen sich ab, ungleichartige ziehen sich an, während ponderable Massen sich stets anziehen. In diesem Punkte glaubte in der That Maxwell[1]) ein Hinderniss für die Auffassung der Gravitation als Nahewirkung zu erblicken. Nachdem Maxwell für das electromagnetische Feld die Möglichkeit der Auffassung einer Localisirung der Energie in allen Stellen des Feldes nachgewiesen hatte, zeigte er, dass ein ähnliches Verfahren für die Gravitationsenergie wegen des speciellen Vorzeichens der Wirkung zu dem Schlusse führe, dass der Aether im ungestörten Zustande, d. h. ausserhalb eines Gravitationsfeldes, eine ungeheuer grosse Energie besitzen müsse, die aber in dem durch Gravitation gestörten Zustande, d. h. innerhalb eines Gravitationsfeldes kleiner werden müsse. Dies Resultat schien ihm keine Vorstellungsmöglichkeit zu besitzen.

Indess wird für dieses Resultat wohl nach der Gravitationstheorie durch Stossvermittelung eine Vorstellung direct geliefert: Nach dieser Theorie (vgl. im letzten Abschnitt) sollen die Aethertheilchen überall mit ungeheurer Geschwindigkeit hin- und herfliegen. Beim Aufprallen auf ponderable Materie soll ihre fortschreitende Energie Einbusse erleiden und dadurch kommen Anziehungserscheinungen zwischen zwei oder mehreren ponderabeln Körpern zu Stande. In der That müsste sonach in der Nähe ponderabler Körper, d. h. im Gravitationsfelde der Aether etwas an seiner ungeheuer grossen Energie (jedenfalls an der Fortschreitungsenergie seiner Theilchen, welche allein für die Gravitationswirkung in Betracht kommt) Einbusse erleiden.

Sonach würde die Vorzeichendifferenz noch keinen so specifischen Unterschied in der Gravitation einerseits, und den electrisch-magnetischen Wirkungen andererseits bilden, dass

---

1) Cl. Maxwell, „A Dynamical Theory of the electromagnetic field", Werke 1. p. 570.

man erstere nicht als Nahewirkungen auffassen könnte, aber wohl die letzteren. Eher könnte man den Punkt heranziehen, dass die electrisch-magnetischen Wirkungen von der Natur des umgebenden Mediums abhängen, die Gravitation aber nicht. Wie schon oben p. XVII besprochen wurde, lassen sich zwar jene Erscheinungen durch Nahewirkungsgesetze bequemer beschreiben, als durch Fernewirkungen, aber sie geben noch nicht einen Anhaltspunkt dafür, dass ausser der Polarisation des umgebenden ponderabeln Mediums nicht auch eine reine electrisch-magnetische Fernkraft wirksam ist. Maxwell hat zwar die electro- oder magnetostatischen Kräfte durch eine Art Spannungszustand im ganzen Felde darstellen können durch Formeln, welche denen der Elasticitätstheorie nachgebildet[1]) sind, trotzdem sind diese durchaus nicht nothwendig, d. h. man kann sämmtliche an ponderabeln Körpern im electrischen oder magnetischen Felde beobachtbare Erscheinungen gerade so gut, wenn nicht sogar oft directer[2]), mit Hülfe der Vorstellung der Polarisation der ponderabeln Theile, sagen wir kurz nach der alten Theorie, berechnen.

Das Unzureichende der reinen Fernwirkung zeigt sich bei den electrisch-magnetischen Wirkungen erst, wenn man zeitlich schnell veränderliche Zustände in Betracht zieht, während

---

1) Trotzdem giebt es specifische Unterschiede zwischen diesen Formeln und denen, die für das Verhalten eines isotropen elastischen Mediums gelten. E. Beltrami hat nachgewiesen (Mem. del Ist. di Bologna (4) **7.** 1886), dass diese Maxwell'schen Spannungszustände im statischen Felde nur in äusserst speciellen Fällen als solche eines isotropen, elastischen Mediums angesehen werden können. Vgl. auch Brillouin in Ann. de l'éc. Norm. (3) **4.** p. 201. 1887.

2) Durch die Anwendung der Maxwell'schen Spannungsformeln entstehen sogar oft Fehler, wenn man den Druck, der auf die freie Oberfläche eines ponderabeln Körpers im electro- oder magnetostatischen Felde wirkt, direkt identificirt mit dem von Maxwell berechneten, auf den Aether ausgeübten Druck. So z. B. glaubte Poincaré (Electric u. Optik, deutsch von Jäger u. Gumlich, **1.** p. 245) einen Widerspruch mit der Theorie und dem Versuche Quincke's zu constatiren, wonach die Steighöhe einer Flüssigkeit im magnetischen Felde unabhängig ist von der Orientirung der freien Oberfläche gegen die magnetischen Kraftlinien. Die richtig angesetzte Theorie steht mit diesem Resultat durchaus im Einklang, und die vermeintliche Differenz ist nur durch die oben genannte Identificirung herbeigeführt.

dies für die Gravitation nicht behauptet werden kann, vielleicht aus dem Grunde, weil hier zeitlich veränderliche Zustände nur durch relative Bewegung ponderabler Massen (nicht wie in der Electricität durch Bewegung der sogenannten imponderabeln Ladungen) geschaffen werden können, und diese nicht schnell genug vor sich geht, oder experimentell zu realisiren ist.

Helmholtz[1]) hat durch einen Versuch über die Electricität, die sich an der Oberfläche eines im magnetischen Felde rotirenden Leiters bildet, nachgewiesen, das die electrische Polarisation eine electrische Bewegung ist, die dem jene Leiterstücke ladenden Strom äquivalente Intensität und äquivalente electrodynamische Wirkung hat. Dieser Versuch wird von Helmholtz in seiner Faraday-Rede[2]) ausdrücklich erwähnt als entscheidend zu Gunsten der Faraday-Maxwell'schen electrischen Theorie im Gegensatz zu den electrischen Theorien, welche reine Fernewirkung annehmen.

In der That, da für den Helmholtz'schen Versuch die Anwesenheit der umgebenden Luft nur unwesentlich ist und da er gerade so gut im Vacuum hätte gelingen müssen, so können wir nach jenem Versuch schliessen, dass bei Veränderungen der electrischen Ladung eines ponderabeln Körpers auch Zustandsänderungen im umgebenden Vacuum vor sich gehen, und solches Verhalten drängt zu der Annahme von Nahewirkungen (vgl. oben p. VI).

Es ist durch jenen Versuch wohl zuerst die Existenz der sogenannten Maxwell'schen Verschiebungsströme experimentell erwiesen. Rein theoretisch erweist sich ihre Nothwendigkeit, wenn man den Maxwell'schen Grundsatz festhält: „es giebt nur geschlossene Ströme“. Diesen Grundsatz kann man auch rein aus der Theorie ableiten[3]); es soll dies hier angedeutet werden, weil dieser Satz das wesentlichste Fundament der Maxwell'schen Theorie ist. Wenn zwei electrisch geladene Conductoren durch einen sie verbindenden Draht entladen werden, so fliesst jedenfalls in diesem ein zeitlich schnell

---

1) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 158, p. 87, 1876. — Wissenschaftl. Abhandl. 1, p. 774.

2) Vorträge u. Reden 2, p. 259. (4. Aufl.).

3) Drude, Physik d. Aethers, p. 63. 88. 90.

veränderlicher Strom. Fassen wir einen kurzen Zeitmoment ins Auge, während dessen der Strom als constant betrachtet werden kann. Ein Magnetpol, um den Draht auf einer geschlossenen Curve *C* geführt, muss eine von Null verschiedene positive oder negative Arbeit leisten. Diese Arbeit lässt sich nach dem Stokes'schen Satze[1]) stets ausdrücken durch ein Flächenintegral über eine Fläche *S*, welche von der Curve *C* umrandet ist; die Elemente des Integrales sind die Wirbelcomponenten der magnetischen Kraft, d. h. Grössen, welche an denjenigen Raumstellen von Null verschieden sind, an welchen die magnetische Kraft kein Potential hat. Es folgt also nothwendig, dass, wie man auch die Fläche *S* construiren möge, sie stets mindestens eine Wirbelstelle der magnetischen Kraft schneiden muss, da sonst die Arbeit längs der Curve *C* nicht von Null verschieden sein könnte. Die Wirbelstellen der magnetischen Kraft müssen sich daher stets ringförmig um die (geschlossenen) magnetischen Kraftlinien schliessen. Giebt man daher den Satz zu, dass jede Wirbelstelle magnetischer Kraft als eine, vom electrischen Strome durchflossene zu bezeichnen sei, so ist der Satz erwiesen, dass es nur geschlossene Ströme giebt. Leugnet man aber jenen Satz, so ist eine nothwendige Folgerung, dass die magnetische Kraft mindestens an einigen Stellen des Vacuums, die ausserhalb der von electrischen Strömen durchflossenen Stellen liegen, kein Potential besitze, ein Satz, den keine electrische Theorie bisher aufgestellt hat und auch wohl kaum aufstellen wird.

Die wesentlichste experimentelle Stütze hat die Maxwell'sche Nahewirkungstheorie der Electricität durch die von Hertz angestellten Versuche erfahren infolge des Nachweises der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit der electrodynamischen und electroinductorischen Wirkung. Schon oben (p. VIII) wurde betont, dass eine reine Fernewirkung keine endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit haben könne. Umgekehrt, wird von einer Wirkung ihre endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit nachgewiesen, so ist dies nur so denkbar, dass in dem Raume, in welchem sich die Wirkung fortpflanzt, irgend welche Zustands-

1) Nach Maxwell, Electr. u. Magnetism. Deutsch von Weinstein, 1. p. 28 findet sich der Stokes'sche Satz zuerst in Smith's Price Examination, Question 8. 1854.

änderungen vor sich gehen, d. h. die Wirkung eine vermittelte ist. Man muss daher jedenfalls nach jenen Hertz'schen Versuchen auch dem Vacuum (da das Vorhandensein der Luft für jene Versuche unwesentlich ist) eine Polarisationsfähigkeit im electrischen Felde zuschreiben, analog wie man es bei ponderabeln Körpern zur Beschreibung ihres dielectrischen Verhaltens thut. Es ist nur noch die Frage, ob nicht neben der, durch die Polarisation des Aethers vermittelten Wirkung ein Rest reiner electrischer Fernewirkung übrig bleibt.[1]) Dieser müsste sich, da er keine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen kann, bei den Hertz'schen Versuchen über stehende electrische Wellen im Luftraume dadurch kenntlich machen, dass er das Zustandekommen vollkommener Knoten, d. h. völliger Nullstellen der Wirkung verhinderte. Da aber schon wegen der experimentell nie zu vermeidenden zeitlichen Dämpfung der Schwingungen vollkommene Knoten nie zu erreichen sind, so kann man hieraus kein experimentelles Hülfsmittel zur Eliminirung jeglicher Fernewirkung gewinnen. Aber wohl gelingt letzteres, wenn man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wirkung bei jenen Hertz'schen Versuchen (im freien Luftraume, nicht längs Metalldrähten) numerisch exact misst. Erhält man für diese Geschwindigkeit genau das Verhältniss v der electrostatisch gemessenen zu der electromagnetisch gemessenen Einheit der Electricitätsmenge, so ergiebt der Calcül, dass sich dann jene allgemeinste v. Helmholtz'sche electrische Theorie auf die Maxwell'sche reducirt, d. h. dass dann jeder Rest reiner Fernewirkung ausgeschlossen ist. Hierin liegt das hohe Interesse, welches jenen Versuchen zur Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit electrischer Wellen im Luftraume anhaftet; nach den bisherigen Versuchen ergiebt sich für jene Geschwindigkeit mindestens nahezu jenes Verhältniss v, sodass man wohl hieraus eine weitere experimentelle Stütze für die Maxwell'sche Nahewirkungstheorie sehen kann.

Bei der Gravitation finden wir nun nicht derartige Thatsachen, welche zur Annahme von Nahewirkungen direct nöthigen.

---

1) In dieser allgemeinsten Form hat v. Helmholtz in Crelle's Journ. **72.** p. 57. Abhandl. I. p. 545 eine electrische Theorie dargestellt.

Zu ihrer Entdeckung sind zahlreiche Versuche gemacht worden, aber bisher stets mit keinem, oder höchst zweifelhaftem Erfolge. Für denjenigen, der sich weniger von philosophischen, als von praktischen Principien leiten lässt, werden die Versuche zur Entdeckung irgend eines bisher unbekannten Verhaltens der Gravitation vielleicht von grösserem Interesse sein, als die bisherigen verschiedenen Nahewirkungstheorien der Gravitation selber. Im folgenden Capitel soll über diese Versuche referirt werden.

IV. Untersuchungen über die Gültigkeit des Newton'schen Gravitationsgesetzes.

a) *Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit.* Die Entdeckung einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation wäre von höchster Bedeutung für die Auffassung derselben als Nahewirkung. Um eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit constatiren zu können, müssen solche Fälle untersucht werden, bei denen die Intensität der Gravitation zeitlich variirt. Da nun die Masse eines Körpers stets unveränderlich ist, so können hier nur schnelle relative Bewegungen der Körper in Betracht kommen. In der That hat man aus den Bewegungen der Himmelskörper Schlüsse auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation zu ziehen versucht, wobei man besonders den Einfluss auf säculäre Aenderungen discutirt, weil dieser allein beobachtbare Grösse erreichen kann. Ueber die Art und Weise aber, wie man den Einfluss einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit in die Rechnung einführen soll, kann man noch verschiedener Ansicht sein; zum Theil geschieht es nach dem Vorgange von Laplace analog, wie man aus der Aberration das Verhältniss der Lichtgeschwindigkeit zur Erdgeschwindigkeit bestimmt. Nach dieser Vorstellung müsste bei einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation eine Störungscompenente in der Bewegung eines Himmelskörpers hervorgerufen werden, welche senkrecht zu der ihn mit der Sonne verbindenden Geraden liegt, und die proportional dem Verhältniss seiner Geschwindigkeit zu der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation ist.

So schloss zuerst Laplace[1]) aus der Mondbewegung, dass die Gravitation mindestens 10 Millionen Mal schneller, als das Licht, sich fortpflanzen müsse. Man wird aber diesem Schlusse in Anbetracht der Schwierigkeit, die die mathematische Berechnung der Mondbewegung schon wegen des grossen Einflusses der normalen Störungscomponenten bietet, kein allzugrosses Gewicht beilegen dürfen. Auch ist der mathematische Ansatz der Berechnung von Laplace nicht über jeden Zweifel an seiner Berechtigung überhoben.

In seinem Vortrage auf der Naturforscherversammlung in Salzburg schloss Th. v. Oppolzer[2]), dass wegen der Unvollständigkeit der Mondtheorie dieselbe noch keinen Prüfstein für feine Untersuchungen über das Newton'sche Gesetz abgeben könne; eher sei dies aus den Störungen der Planetenbewegungen möglich. So sind die Bewegungsanomalien des Mercur, des Enke'schen und Winnecke'schen Kometen aus der instantan fortgepflanzten Gravitation der Sonne und der übrigen Planeten nicht zu erklären. Nach Le Verrier soll der Mercur durch eine kleine Masse nahe der Sonne gestört werden. Einerseits würde dieselbe aber nicht für die Störung des Enke'schen Kometen ausreichend sein, andererseits hat man eine solche Masse vor der Sonnenscheibe noch nicht sicher constatiren können. Oppolzer hält es nun für möglich, dass störende Massen in feinster Vertheilung im Weltraume existiren, wie ja auch das Vorhandensein von Sternschnuppen, der Corona, dem Zodiacallicht wohl wahrscheinlich macht. Solche Massen könnten die Hauptanomalien in der Bewegung des Merkur und des Enke'schen Kometen erklären, ohne dass man vom Newton'schen Gesetz in seiner gewöhnlichen Fassung abzugehen braucht. Dieser Meinung schliesst sich auch Tisserand[3]) an. — Um die Anomalie des Winnecke'schen Kometen zu erklären, würde wohl die Annahme einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation nahezu ausreichend sein. Diese würde dann aber für die Planeten zu grosse Störungen bewirken, wie sie nicht beobachtet werden. —

1) Laplace, Mécanique céleste, **4.** Livre X, Chap. 7. p. 326. 1805.

2) Th. v. Oppolzer, Naturforschervers. Salzburg, 1881. — Der Naturforscher **15.** p. 29. 1882.

3) Tisserand, Compt. Rend. **110.** p. 313. 1890.

Schliesslich macht Oppolzer noch auf ein Bedenken aufmerksam, welches bei Beurtheilung aller säculären Störungen wohl im Auge zu behalten ist: Wir haben keine Garantie dafür, dass unser Zeitmaass stets genau constant geblieben ist. Durch die Fluthwelle kann die Tagesdauer verlängert, durch Contraction der Erde kann sie verkürzt werden.

Bei dem (von Laplace abweichenden) Rechnungsansatz von Lehmann-Filhès[1]) entsteht die Schwierigkeit, dass die absolute Bewegung der Sonne im Raume für die Beurtheilung des Einflusses einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation von Gewicht ist. Man kann allerdings das allgemeine Resultat ableiten, dass bei Annahme der letzteren wohl Anomalien in der Perihelbewegung der Planeten zu erklären seien, bindende Schlüsse sind aber so nicht zu gewinnen.

Mit einem, dem Laplace'schen ähnlichen Rechnungsansatz gelangt J. v. Hepperger[2]) zu dem Resultat, dass die Gravitation mindestens 500 mal schneller als das Licht sich fortpflanzen müsse, weil sonst Widersprüche mit astronomischen Thatsachen entständen.

Eine gute Uebersicht über diese hier und im folgenden Abschnitt besprochenen Untersuchungen ist von Oppenheim[3]) gegeben. Aus der Bewegung der mittleren Länge der Erdbahn berechnet der Verfasser, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation mindestens 12 Millionen Mal grösser als die Lichtgeschwindigkeit sein müsse.

b) *Die Form des Gesetzes.* Um die säculäre Störung des Mercurperihels zu erklären, sind mehrfach Versuche gemacht worden, die Form des Newton'schen Gesetzes abzuändern.

Zunächst möchte ich hier die Rechnungen erwähnen, die eines der bekannteren electrodynamischen Fernkraftgesetze (Weber'sches, Riemann'sches, Clausius'sches, Gauss'sches) benutzen. Man könnte diese Rechnungen in gewisser Weise

1) Lehmann-Filhès, „Ueber die Bewegung eines Planeten unter der Annahme einer sich nicht momentan fortpflanzenden Schwerkraft". Astronom. Nachr. **110**, p. 209. 1885.

2) J. v. Hepperger, Wien. Ber. (2) **97**. 1888.

3) S. Oppenheim, „Zur Frage nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation." Jahresber. über das k. k. akad. Gymn. in Wien 1894/95.

auch als Versuche ansehen, eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation mit Hülfe eines anderen Ausgangspunktes der Rechnung, als sie unter a) genannt ist, nachzuweisen. Denn es ist ein von Gauss[1]) ausgesprochener Gedanke, die electrodynamischen Kräfte aus der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der statischen Wirkung abzuleiten. Versuche sind dazu gemacht worden von Riemann[2]) und (mit mehr Erfolg) von C. Neumann.[3])

Die Berechnung der Planetenbewegung auf Grund derartig erweiterter Kraftgesetze sind ausgeführt worden von Holzmüller[4]), Tisserand[5]), Servus[6]), Lévy.[7]) Aus diesen Gesetzen lassen sich zwar Anomalien der Perihelbewegung ableiten, giebt man aber der in diesen Gesetzen auftretenden sogenannten kritischen Geschwindigkeit den Werth der Lichtgeschwindigkeit, so folgt weder nach dem Weber'schen, noch Riemann'schen, noch Gauss'schen, noch Clausius'schen Gesetze die bisher unerklärte säculäre Perihelbewegung des Mercurs in ihrem vollen, der Beobachtung entsprechenden Werthe von etwa 41″.[8]) Würde man, um letzteren Betrag zu

1) Gauss, Ges. Werke **5.** p. 627. Nachlass „Aus einem Briefe von Gauss an W. Weber aus dem Jahre 1845.“

2) B. Riemann, Pogg. Ann. **131.** 1867. — Werke p. 270. Die Riemann'sche Ableitung ist von Clausius, Pogg. Ann. **135.** p. 606. 1868 beanstandet worden.

3) C. Neumann, „Principien der Electrodynamik.“ Festschrift z. Jubil. d. Univers. Bonn, 1868. — „Allgemeine Untersuchungen über das Newton'sche Princip etc.“, Leipzig, Teubner 1896.

4) Holzmüller, Schlömilch's Zeitschr. 1870.

5) Tisserand, Compt. Rend. **75.** p. 760. 1872; **110.** p. 313. 1890.

6) H. Servus, „Untersuchungen über die Bahn und die Störungen der Himmelskörper mit Zugrundelegung des Weber'schen electrodynamischen Gesetzes.“ Dissertation, Halle 1885.

7) M. Lévy, Compt. Rend. **110.** p. 545. 1890.

8) Das Weber'sche Gesetz würde nur $^3/_8$ der unerklärten Perihelbewegung des Mercur liefern, das Gauss'sche Gesetz $^5/_4$ derselben. Dieses Gesetz, welches auch nur aus Gauss' Nachlass geschöpft ist, kann aber keine universelle Bedeutung haben, weil es nicht dem Princip der Erhaltung der Energie entspricht, und auch nicht die Erscheinungen der Inductionsströme erklärt, da in ihm relative Beschleunigungen nicht vorkommen. Gauss selbst hat das Gesetz auch nur auf electrodynamische Vorgänge angewandt. — Von beiden Mängeln ist das Riemann'sche Gesetz frei. — Das Clausius'sche Gesetz ist in Pogg. Ann. **156** publicirt.

erreichen, jene kritische Geschwindigkeit aber noch erheblich kleiner als die Lichtgeschwindigkeit annehmen, so würden für die anderen Planeten bisher unbeobachtete Anomalien folgen. Nur bei einer Combination des Weber'schen und des Riemann'schen Gesetzes kann man, wie Lévy zeigte, die Bewegungsanomalie des Mercur berechnen, ohne bei den anderen Planeten mit der Beobachtung auf Widersprüche zu stossen.

In anderer Weise hat Hall[1]) die Perihelbewegung des Mercur zu erklären unternommen. Schon Newton hat in seinen „Principien" bemerkt, dass eine Perihelbewegung eintritt, wenn man statt des Quadrates eine etwas abweichende Potenz der Entfernung im Kraftgesetze einführt. Hall zeigt, dass die Potenz 2,00000016 die Perihelbewegung des Mercur erklären kann.

Aus allen genannten Rechnungen geht aber nicht hervor, dass die Newton'sche Form des Gravitationsgesetzes nothwendig zu corrigiren ist, weil, wie oben p. XXVI erwähnt wurde, die Perihelbewegung des Mercur auch in anderer Weise erklärt werden kann. Von wesentlich anderen Gesichtspunken ausgehend, nämlich ohne Benutzung irgend welcher Erfahrungsthatsachen, sondern lediglich aus Ueberlegungsgründen, haben C. Neumann[2]) und H. Seeliger[3]) es wahrscheinlich gemacht, dass die bisherige Form des Gravitationsgesetzes als universales Gesetz nicht bestehen wird. Wenn man nämlich annimmt, dass das ganze Universum mit Sternen besetzt sei, so würde dessen Gravitationswirkung auf einen inneren Körper, z. B. die Erde, unbestimmt sein, da die Wirkung gleichkommen müsste einer überall mit endlicher Dichte besetzten, unendlich grossen Kugel auf einen inneren Punkt. Diese Schwierigkeit fällt fort, sobald man dem Potential die Form giebt:

---

1) A. Hall, „A Suggestion in the Theory of Mercur", Astron. Journ. **14.** p. 45.

2) C. Neumann, „Allgemeine Untersuchungen über das Newton'sche Princip der Fernewirkungen mit besonderer Rücksicht auf die electrischen Wirkungen." Leipzig, 1896.

3) H. Seeliger, Astronom. Nachr. **137.** p. 129. 1895; Münchener Berichte **26.** p. 371. 1896.

$$V = \frac{A \cdot e^{-\alpha r}}{r} + \frac{B \cdot e^{-\beta r}}{r} + \ldots.$$

wobei $A, B, \ldots$ beliebige, $\alpha, \beta, \ldots$ positive Constanten sind. Diese Potentialform ist nach den Untersuchungen von Neumann die einzige, welche auf einem Conductor einen einzigen electrischen Gleichgewichtszustand zulässt. Da α, β beliebig klein sein können, so braucht die Abweichung des Potentials von der Newton'schen Form innerhalb des Planetensystems ganz unmerkbar zu sein. Ob das Newton'sche Gesetz auch ausserhalb des Planetensystems gültig ist, können wir in der That nach den bisherigen Erfahrungen [1]) nicht mit voller Sicherheit schliessen. Auch die Seeliger'sche Annahme des Kraftgesetzes

$$K = \frac{m\,m'}{r^2}\,e^{-\lambda r}$$

würde die soeben erwähnte Schwierigkeit heben. [2]) Mit $\lambda = 0{,}000\,000\,38$ könnte man dabei zugleich die Perihelbewegung des Mercur errechnen, aber dieser Betrag von λ würde für den Mars eine zu grosse, nicht beobachtete Perihelbewegung veranlassen. [3]) Deshalb schliesst Seeliger, dass die Perihelbewegung des Mercur in anderen, viel näher liegenden Ursachen seine Erklärung finden wird, und dass das Planetensystem viel zu wenig ausgedehnt sei, um eine Correction für das Newton'sche Gesetz nothwendig zu machen, dass es aber bei Ausdehnung auf das Universum wohl zu modificiren sein könnte. — Es ist interessant, dass auch nach einigen kinetischen Theorien der Gravitation die Anwendung des unveränderten Newton'schen Gesetzes in Zweifel zu ziehen ist; dies soll im nächsten Abschnitt besprochen werden.

R. Pictet [4]) glaubt einen experimentellen Weg anzeigen zu können, auf dem eine Entscheidung zwischen der Auffassung der Gravitation als Fernkraft, oder Nahewirkung möglich sei,

---

1) Es kommen hier nur die Bewegungen der Doppelsterne in Betracht.

2) Dagegen würde die Hall'sche Modification des Newton'schen Gesetzes jene Schwierigkeit nicht heben.

3) Dasselbe Resultat würde sich für das einfachste Neumann'sche Gesetz ergeben.

4) R. Pictet, Archiv de Genève (3) 7. p. 513, 1882.

wenn man wenigstens letztere als Stossvermittelung auffasste. In letzterem Falle ist die Energie des Universums rein kinetischer Natur, ein Theil ist die kinetische Energie T_1 der ponderabeln Körper, der andere Theil die kinetische Energie T_2 des Aethers. Das Princip der Erhaltung der Energie erfordert, dass, wenn bei gewissen Constellationen der Himmelskörper T_1 kleiner ist, dann T_2 um denselben Betrag grösser ist. Da nun die kinetische Energie des Aethers nach dieser Nahewirkungstheorie die Ursache zu den Gravitationserscheinungen ist, so muss bei grossem T_2, d. h. kleinem T_1, die Fallbeschleunigung g grösser sein, als bei kleinem T_2, d. h. grossem T_1. Indem nun Pictet das Planetensystem als ein für sich abgeschlossenes (constanter Gesammtenergie) betrachtet, setzt er T_1 gleich der kinetischen Energie der relativen Bewegung der Planeten zur Sonne und berechnet bis zum Jahre 1919 die extremen Variationen dieses T_1. Entweder gleichzeitig mit diesen Variationen, oder mit einer gewissen Phasenverzögerung (wenn nämlich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation eine endliche sein sollte) müssten Variationen der Fallbeschleunigung g zu bemerken sein, wenn die Stossvermittelungs-Theorie der Gravitation der Wirklichkeit entspricht, dagegen soll g nach der reinen Fernewirkungstheorie unabhängig vom Werthe des T_1 absolut constant sein (wenn man den Sonnen- und Mondeinfluss eliminirt).

In dem letzten Schlusse Pictet's liegt m. E. der Fehler. Denn auch im letzteren Falle muss g principiell mit T_1 variiren. g wird nämlich im Mittel um so kleiner, je mehr das ganze Planetensystem sich dichter um die Sonne (oder Erde) gruppirt, da dann der Einfluss der übrigen Planeten der Attraction der Erde (im Mittel) möglichst entgegen wirkt. In diesem Falle ist die potentielle Energie des ganzen Planetensystems ein Minimum, die kinetische Energie T_1 daher ein Maximum; es würde also auch nach der Fernewirkungstheorie derselbe Aenderungssinn des g mit T_1 resultiren, wie nach der Stossvermittelungstheorie. Es kann überhaupt kein Unterschied in den beobachtbaren Resultaten beider Theorien aus diesen Gründen gefunden werden, wenn wenigstens die kinetische Theorie, den Thatsachen entsprechend, völlig ausgebildet wird, was keine leichte Aufgabe ist; denn die kinetische Energie T_2

des Aethers bei der Nahewirkungstheorie spielt ganz die Rolle der potentiellen Energie des Planetensystems bei der Fernewirkung. Letztere Anschauung hat nur vor ersterer den Vortheil voraus, dass sie mit Leichtigkeit die zu erwartenden Aenderungen von g zu berechnen erlaubt; sie müssen viel zu klein sein, um beobachtet werden zu können, da schon der Einfluss von Sonne und Mond auf g sehr gering ist. Der Vorschlag zur Ermittelung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation ist deshalb auch unbrauchbar; dieser Weg würde wenigstens an Genauigkeit weit zurückstehen hinter den Schlüssen, die man aus den säculären Bahnänderungen der Planeten gezogen hat.

Subtile Versuche darüber, ob die Gravitation von der Orientirung krystallinischer Körper (Kalkspathkugeln) unabhängig sei, sind von A. St. Mackenzie[1]) angestellt worden, sowie von Kreichgauer[2]) über die Unveränderlichkeit des Gewichtes bei chemischen Reactionen oder Aenderungen des Aggregatzustandes. So wenig aussichtsreich für die Erlangung eines nicht erwarteten Resultates derartige Versuche auch für denjenigen sein werden, der an die strenge Gültigkeit des Newton'schen Gravitationsgesetzes wie an ein Axiom glaubt, so ist es doch sehr gut, dass auch in dieser Richtung subtile Prüfungen vorgenommen wurden, zumal nach den kinetischen Gravitationstheorien eine minimale Modification der Gravitation bei jenen Versuchen wohl zu erwarten gewesen wäre.

V. Bisherige Erklärungsversuche der Gravitation.

Im Folgenden sollen die Theorien besprochen werden, welche die Gravitation auf Nahewirkungen reduciren wollen. Es handelt sich hier um mehr, als eine formelle Reduction (vgl. oben p. XVIII), nämlich um die mehr oder weniger detaillirte Construction mechanischer Bilder der die Gravitation vermittelnden Wirkungen.

a) *Druckvermittelung.* Unter dieser Ueberschrift sollen die Theorien angeführt werden, welche nicht den Stoss dis-

1) A. St. Mackenzie, Phys. Rev. 2. p. 320. 1894. — John Hopkins Univ. Circ. 13. p. 76. 1894. — Wied. Beibl. p. 284. 1895.

2) D. Kreichgauer, Verhandl. d. phys. Ges. z. Berlin, No. 2. p. 13. 1891. — Wied. Beibl. p. 6. 1892.

creter, frei fliegender Aethertheile zur Gravitationserklärung heranziehen. Die Theorien sind oft phantastisch, und die wenigsten derselben sind folgerichtig mathematisch etwas durchgeführt oder können überhaupt widerspruchsfrei durchgeführt werden. Ich brauche auf das Detail der letzteren um so weniger einzugehen, als über viele der älteren Theorien von W. B. Taylor im Smithsonian report 1876, p. 205 im Aufsatz „Kinetic Theories of Gravitation" eine Uebersicht und Kritik gegeben ist, über die neueren (von 1870 bis 1879) von C. Isenkrahe im Buche „Das Räthsel der Schwerkraft", Braunschweig 1879.

Schon im Jahre 1671 hat Hooke (Posth. Works, edit. by B. Waller, London 1705, p. XIV u. 184) die Gravitation durch die Wirkung von Wellen im umgebenden Medium erklären wollen.

Ferner sind Drucktheorien, zum Theil unter Heranziehung des Einflusses von Rotationsbewegungen oder von longitudinalen Wellen, von folgenden Autoren angedeutet worden:

Ch. Huygens, „Dissertatio de causa gravitatis", Leiden 1690.

Villemot, „Nouveau Système ou Nouvelle Explication du Mouvement des Planètes", Lyon 1707.

J. Bernoulli, Ges. Werke „Essai d'une Nouvelle Physique Céleste". — Opera omnia, Lausanne u. Genf 1742, **3.** sect. VIII, p. 270 ff.

L. Euler, Briefe an eine deutsche Prinzessin, Brief **50.** 30. August 1760.

J. Herapath, Annals of Philosophy, **8.** p. 58. 1816.

J. Guyot, Eléments de Physique Générale, Paris 1832. Eine Art hydrodynamische Theorie, veranlasst durch die Anziehung von Papierscheiben in der Nähe tönender Stimmgabeln.

J. J. Waterston, Phil. Mag. **15.** p. 329. 1858.

J. Challis, Phil. Mag. **18.** p. 334. 1859.

St. Glennie, Phil. Mag. **21.** p. 41. 1861.

F. und E. Keller, Compt. Rend. p. 531. 1863.

J. Croll, Phil. Mag. **34.** p. 450. 1867.

L. de Boisbaudran, Compt. Rend. **69.** p. 703. 1869.

F. Guthrie, Phil. Mag. **40.** p. 354. 1870, von ähnlichen Experimenten ausgehend wie Guyot. Die die Gravitation

verursachenden Schwingungen sollen von der Wärmebewegung veranlasst sein. Diese Theorie ist schon deshalb unhaltbar, weil das Gewicht von der Temperatur unabhängig ist.

v. Dellingshausen, „Grundzüge einer Vibrationstheorie der Natur", Reval 1872.

Ph. Spiller, „Die Urkraft des Weltalls", Berlin 1876.

P. A. Secchi, „Die Einheit der Naturkräfte", Deutsch von Schulze, Leipzig 1876.

J. Odstrčil, Wien. Ber. (2) **89.** p. 485. 1884.

W. Barlow, „Neue Theorien über Stoff und Kraft", London 1885.

P. Tannery, Soc. d. Sc. phys. et natur., Bordeaux (3) **5.** 1890.

Waterdale, „Neues Licht auf die Kraftwirkung und die Schwerkraft der Masse", London 1891.

G. A. Göttert, „Lösung des 210jährigen Räthsels der Schwerkraft", Posen 1893.

Diese Theorien sind zum Theil so unbestimmt angedeutet, dass sie kaum eine kritische Prüfung auf ihre Haltbarkeit zulassen, zum Theil können sie letztere nicht bestehen. (Vgl. die oben genannten kritischen Uebersichten von Taylor und Isenkrahe, auch den Aufsatz des letzteren in Zeitschr. für Math. u. Phys. **37.** p. 163. Suppl. 1892.) Jedenfalls giebt uns keine dieser Theorien ein völlig befriedigendes vorstellbares Bild für das Zustandekommen der Gravitation.

Gewisse hydrodynamische Theorien gestatten wenigstens eine consequente mathematische Durchführung. Es ist bekannt, dass man auch in der Hydrodynamik incompressibeler Flüssigkeiten auf das Nahewirkungsgesetz der Gravitation

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 4\pi\varrho$$

gelangt, wenn X, Y, Z als Strömungscomponenten, ϱ als Intensität einer Quell- oder Sinkstelle aufgefasst werden. Diesem Gedanken legt Riemann[1]) mehr als eine formelle Bedeutung bei, indem er die Hypothese aufstellt, dass der raumerfüllende Stoff (Aether) eine incompressibele Flüssigkeit ohne Trägheit sei, und dass in jedes ponderable Atom in gleichen Zeiten

1) B. Riemann, Ges. Werke, p. 503.

stets gleiche, seiner Masse proportionale Mengen einströmen und dort verschwinden. Die Gravitationserscheinungen sind dann aus dem Druck des Aethers zu erklären. Verwandt mit dieser Riemann'schen Theorie ist die von Helm.[1]) Die Vorstellungen von Helm sind complicirter, als die von Riemann, dafür wird aber dabei die Annahme eines Verschwindens von Stoff vermieden. Nach Helm soll der Aether in den ponderabeln Molecülen flüssig sein, ausserhalb derselben aber wie ein fester Körper sich verhalten, der von jedem Molecül Zugspannungen erfährt, die proportional der Masse desselben sind. Die auf die ponderablen Körper ausgeübte Kraft soll proportional und gleichgerichtet den Verrückungen der anstossenden Aetherelemente sein. Es folgt dann das Newton'sche Gesetz.

Die Theorie von Yarkovski[2]) ist noch näher mit der Riemann'schen verwandt. Gerade wie bei Riemann soll der Aether in die Materie einströmen, aber dort nicht verschwinden, sondern sich zu Materie, d. h. zu chemischen Elementen verdichten. Die eigentliche Masse eines Planeten nimmt also fortdauernd zu, trotzdem seine Anziehungskraft nicht, da diese nach dem Verfasser nur von der Einströmungsintensität des Aethers abhängt. Es ist dabei aber übersehen, dass diese Strömungsintensität offenbar auch der eigentlichen Masse proportional gesetzt werden muss, dass erstere also doch mit der Zeit zunehmen müsste, und daher auch die Gravitation. Auf andere, noch phantastischere Punkte der Theorie gehe ich nicht ein.

Hydrodynamische Untersuchungen von Bjerknes[3]) sind mehrfach als Bilder der Gravitation sowohl, als der electrischmagnetischen Fernkräfte zu verwerthen gesucht. Kugeln, welche in einer incompressibelen Flüssigkeit mit gleicher Oscillationsdauer und Phase pulsiren, ziehen sich nach dem

1) G. Helm, Wied. Ann. 14. p. 149. 1881.

2) J. Yarkovski, Hypothèse cinétique de la Gravitation universelle et connexion avec la formation des éléments chimiques. Moscou 1888.

3) Bjerknes, Vid. Förh. Christiania 1871. — ibid. p. 386. 1875. — Gött. Nachr. p. 245. 1876. — Compt. Rend. 1879, 1881. — Journ. de Phys. 1880. — Bestätigende hydrodynamische Versuche wurden gemacht von Bjerknes und Schjötz, Gött. Nachr. p. 291. 1877.

Newton'schen Gesetze an, wenn ihre Dimensionen sehr klein im Vergleich zu ihrer Entfernung sind; sind ihre Schwingungsphasen gerade entgegengesetzt, so stossen sie sich ab. Das Problem ist ferner behandelt von Stokes[1]), Hicks[2]), Pearson[3]), Basset[4]), Riecke[5]), Voigt[6]). — Zur Erklärung der electrostatischen Wirkung ist das Vorzeichen, mit welchem diese hydrodynamischen Kräfte auftreten, hinderlich. Es sind mehrfach die Voraussetzungen abgeändert worden, um eine Umkehr des Vorzeichens zu erreichen. Schwedoff[7]) glaubte dieses Resultat durch Ersatz der incompressibelen Flüssigkeit durch eine compressibele zu erreichen, Bäcklund[8]) durch Aenderung der Pulsationsform der Kugeln. Beide Resultate sind aber von Korn[9]) beanstandet worden. Letzterer sucht jenes Resultat zu erreichen, indem er die Kugeln von poröser Oberfläche annimmt, in welche die incompressibele Flüssigkeit periodisch ein- und ausströmen kann. Ausserdem soll die Oberfläche der Kugeln selbst auch Pulsationen ausführen. Leahy[10]) hat gezeigt, dass bei Pulsationen in einem festen elastischen Medium jene Umkehr des Vorzeichens möglich ist.

---

1) G. Stokes, Papers **1.** p. 230. 1880.

2) Hicks, Trans. Roy. Soc. 1880. (2) p. 455. — Proc. Cambr. Phil. Soc. **3.** p. 276; **4.** p. 29. 1880.

3) Pearson, Quart. Journ. Math. **20.** p. 60. 184. 1883. (Uebertragung auf Ellipsoide.)

4) Basset, Proc. Lond. Math. Soc. **18.** p. 369. 1887.

5) E. Riecke, Math. Annal. **30.** p. 309. 1887. — Gött. Nachr. p. 347. 1888. (Pulsirende Quellen ergeben wechselnde Vorzeichen der Kräfte.)

6) W. Voigt, Gött. Nachr. p. 37. 1891.

7) Schwedoff, Sc. de la Soc. de Phys. franç. p. 16. 1880. — Ueber die Gesetze der Verwandlung der Wärme in Electricität. Odessa 1870 (russisch).

8) Bäcklund, Math. Annal. p. 371. 1889.

9) A. Korn, „Eine Theorie der Gravitation und der electrischen Erscheinungen auf Grundlage der Hydrodynamik." Berlin 1892. 1894.

10) Leahy, Cambr. Phil. Trans. **14.** (1) p. 45. 188. 1885. Hier wird auch darauf aufmerksam gemacht, dass in einer, selbst sehr wenig compressibelen Flüssigkeit in grosser Entfernung (die die halbe Wellenlänge im Medium überschreitet) Umkehr des Vorzeichens der ponderomotorischen Kräfte eintreten muss. Eventuell kann daher ausserhalb des Sonnensystems das Vorzeichen der Massenwirkung wechseln.

Um die electrodynamische Fernewirkung nachzuahmen, dienen pulsirende Ringe etc. Man kann sich aber wohl nicht verhehlen, dass alle diese theoretischen und experimentellen Untersuchungen ein hohes hydrodynamisches Interesse haben, aber zur Erklärung der Fernewirkungen im Aether nicht voll befriedigen können. Zunächst sind die Electro-Inductionswirkungen nicht gegeben und die Identität mit den Maxwell-Hertz'schen Grundgleichungen der electrischen Theorie nicht erreicht; und selbst wenn man diese hydrodynamischen Versuche nur zur Erklärung der Gravitation heranziehen wollte, so ist doch die von der Temperatur unabhängige, bei allen ponderabeln Theilchen mit gleicher Periode und Phase stattfindende Pulsation eine recht künstliche Voraussetzung.

Ueberhaupt steht jedes Bild zur Erklärung der Gravitation, welches fortdauernde Schwingungen benutzt, an Einfachheit zurück hinter den nun zu besprechenden Bildern der Stossvermittelung. Denn zu einer Schwingung ist stets eine das Gleichgewicht erhaltende Kraft und eine Art Trägheit (oder Selbstinduction) erforderlich, und solange man in dieser Beziehung das Zustandekommen der Schwingung nicht näher erläutert, ersetzt man nur das Räthsel der Schwerkraft durch andere complicirtere, künstlich geschaffene Räthsel.

b) *Stossvermittelung.* Der Begründer der hier zu besprechenden Klasse von Theorien ist Le Sage.[1]) Nach ihm sollen aus dem Unendlichen (ultramundane) Körperchen in allen verschiedenen Richtungen herbeiströmen und beim Auftreffen auf die materiellen Körper, denselben einen Stosseffect ertheilend, mit etwas verminderter Geschwindigkeit weiter gehen.[2]) Ein völlig isolirter materieller Körper bleibt in Ruhe, weil die von allen Seiten in gleicher Stärke wirkenden Stösse der ultramundanen Theilchen sich gegenseitig neutralisiren, zwei materielle Körper A und B müssen aber gegeneinander getrieben werden, weil der Körper A den Körper B theilweise schirmt auf der nach A zu liegenden Seite. Es lässt sich nun leicht

1) Le Sage, „Lucrèce Newtonien, Nouv. Mém. de l'acad. Roy. de Berl. 1782. p. 404. Vgl. auch P. Prévost, Deux Traités de Phys. Méc. Paris 1818.

2) Wie dies zu denken ist, folgt aus der unten erörterten Porosität der Körper.

übersehen, dass diese Schirmwirkung, und daher auch die scheinbare Fernkraft zwischen A und B umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer gegenseitigen Entfernung sein muss.[1]) Grössere Schwierigkeiten macht die Proportionalität der Kraft mit den Massen der Körper A und B. Jede Stosswirkungstheorie ergiebt zunächst einen Effect, der proportional zu der Oberfläche der Körper ist. Um die Proportionalität mit der Masse zu erhalten, wird angenommen, dass die ponderabeln Körper für die stossenden Aetherströme ungeheuer porös sind, indem jeder Körper aus sehr kleinen Molecülen oder Atomen bestehen soll mit relativ sehr grossen Zwischenräumen. Um den Zusammenhang der ponderabeln kleinsten Theilchen zu einem zusammenhängenden Gebilde zu begreifen, können dieselben durch feste Stäbchen miteinander verbunden sein. Man erhält dadurch als Bild der Materie sogenannte Kastenatome. Es würden dadurch ungeheuer viel mehr Aetheratome (ultramundane Körperchen) durch die Materie hindurchgehen, als gegen sie anprallen. Der Stosseffect wäre immer noch proportional der getroffenen Oberfläche, die wirkliche Oberfläche eines Körpers ist aber zu unterscheiden von der scheinbaren Oberfläche, erstere ist der Anzahl der Atome proportional und damit der Masse, d. h. einer von der scheinbaren Oberfläche unabhängigen constanten Eigenschaft eines ponderabeln Körpers.

In der Theorie von Le Sage haben die durch einen ponderabeln Körper hindurchtretenden Aetherströme an Energie eingebüsst. Man könnte sich dies zunächst so denken, dass

---

1) In einigen physikalischen Lehrbüchern findet sich die Behauptung, dass jede sich stetig durch den Raum ausbreitende Kraft proportional zu $1/r^2$ sein müsse. Dieser Schluss würde aber nur gestattet sein, wenn man die auf jeder Ausbreitungsfläche in summa vorhandene Kraft (nach der Flächennormale genommen) als constant annehmen darf. Mit dem Energieprincip ist diese Annahme absolut nicht zu rechtfertigen und man kann ja auch thatsächlich leicht Fälle finden (z. B. bei einem Molecularmagneten), in denen die Kraft nicht proportional zu $1/r^2$ ist. Ein solcher deductiver Schluss ist also falsch, und es ist z. B. die grundlegende Bedeutung des Coulomb'schen Gesetzes als eine Erfahrungsthatsache durch keine Ueberlegungsgründe zu ersetzen. Der Maxwell'sche und Faraday'sche Begriff der Kraftlinienzahl gründet sich erst auf reine Erfahrungsthatsachen.

dies deshalb geschieht, weil eine allerdings verhältnissmässig kleine Zahl von Aetheratomen an den materiellen Atomen reflectirt ist.[1]) Von dieser Reflexion sieht Le Sage einfach ab; wie daher Vaschy[2]) bemerkt, ist die Le Sage'sche Betrachtung unstreng. Die gegenseitige Schirmwirkung zweier materieller Körper *A* und *B* kann theilweise, wahrscheinlich sogar ganz[3]) compensirt werden durch den Reflexionseffect an den einander zugewandten Seiten von *A* und *B*. Es ergiebt sich aus der Le Sage'schen Betrachtung eine fortdauernde Verminderung der Energie des Universums und in der That soll nach Le Sage die Gravitation ein Ende haben.

Um nun mit dem Princip der Erhaltung der Energie in Uebereinstimmung zu bleiben und trotzdem keine volle Compensation der Schirmwirkung zweier Körper *A*, *B* durch die Reflexionswirkung zu erhalten, macht W. Thomson[4]) die Annahme, dass bei der Reflexion der Aetheratome an den materiellen Atomen nur ihre fortschreitende Energie, welche für die Gravitationswirkung allein in Betracht kommt, Einbusse erleide, dass sich diese Energiedifferenz dagegen in vermehrte innere Energie (Rotations- und Vibrationsbewegung) der Aetheratome umsetze. Für diese reflectirten Atome stellt sich allmählich beim Stoss mit anderen Aetheratomen das normale Verhältniss ihrer fortschreitenden Energie zur inneren Energie wieder her, denn es ist ein von Maxwell[5]) gefundener Satz

1) Von der Energie dieser Aetheratome wäre nur ein Bruchtheil in Abzug zu bringen, der sich nämlich auf die rückwärts reflectirten Atome bezieht. Die sehr schief reflectirten Atome dagegen würden trotzdem einen Energiebetrag zum durchströmenden Aether liefern.

2) M. Vaschy, Journ. de Phys. (2) 5. p. 165. 1886.

3) Eine erschöpfende mathematische Analyse habe ich über diesen Punkt nicht finden können. Diese muss um so weniger überflüssig erscheinen, als A. Jarolimek (Wien. Ber. (2) 88. p. 897. 1883) durch Reflexionswirkungen die Molecularkräfte (Repulsion z. B.) erklären will. Auch Maxwell (Encyclop. Brittan. 9. edit. Artikel „Atom") sagt, dass keine Gravitationswirkung eintreten könne, falls nicht die Aetheratome bei der Reflexion einen Verlust an fortschreitender kinetischer Energie erfahren. Ebenso schliesst P. du Bois-Reymond in Naturw. Rdsch. 3. p. 169. 1888.

4) W. Thomson, „On the Ultamundane Corpuscules of Le Sage." Proc. Roy. Soc. Edinb. 7. p. 577. 1872.

5) Cl. Maxwell, Cambr. Phil. Trans. 12. 1878.

der kinetischen Gastheorie, dass im stationären Zustande constante Verhältnisse der einzelnen Energieantheile sich herstellen.

Nach dieser Thomson'schen Modification der Le Sage'schen Theorie würde also die Energie erhalten bleiben, auch die Gravitation nicht allmählich mit der Zeit abnehmen; aber es ist zu bemerken, dass Thomson sogar die Aetheratome als körperliche Gebilde auffasst, da sie ausser translatorischer auch innere (rotatorische und vibratorische) Energie besitzen sollen. Nach der Auffassung Thomson's, dass jedes Atom ein Wirbelring[1]) sei, ist ja natürlich die Möglichkeit innerer Energie zulässig, aber es ist hier wohl daran zu erinnern, dass man aus dem Verhältniss der specifischen Wärmen die Ausdehnungslosigkeit, d. h. das Fehlen innerer kinetischer Energie, schon bei materiellen Molecülen, nämlich bei den einatomigen Gasen (z. B. Quecksilberdampf), erschlossen hat. Dieser Schluss gründet sich auf gewisse Vorstellungen der kinetischen Gastheorie, die gerade in diesem Gebiete eine gute experimentelle Bestätigung erfahren durch den Vergleich der einatomigen mit den zwei- und mehratomigen Gasen.

Ausserdem ist in der Thomson'schen Theorie noch der Schluss willkürlich, dass sich beim Stoss stets die translatorische Energie des Aetheratoms zu Gunsten seiner inneren Energie umsetzen solle, denn es sind offenbar auch Stösse denkbar, bei denen das Umgekehrte eintritt. Auf letzteren Punkt hat Isenkrahe[2]) aufmerksam gemacht.

In anderer Weise erklärt Rysánek[3]) den Energieverlust der Aetheratome bei ihrem Aufprallen auf die Materie, indem er annimmt, dass von ersterem auf letztere fortdauernd Energie übertragen wird und dadurch die innere Wärme der Himmelskörper entstehe. Für die Deckung des Strahlungsverlustes der Sonne würde in der That auf diese Weise ein wesentlich anderer Gesichtspunkt gewonnen sein.[4]) Rysánek macht aber

---

1) W. Thomson, „On Vortex atoms", Proc. Roy. Soc. Edinb. **6.** p. 94. 1869.

2) C. Isenkrahe, Ztschr. f. Math. u. Phys. **37.** p. 163. Suppl. 1892.

3) A. Rysánek, Exner's Repertor. **24.** p. 90. 1888.

4) Dieser ist wohl zuerst von Leray in Compt. Rend. **69.** p. 615. 1869 ausgesprochen worden.

darauf aufmerksam, dass dieser, die Gravitation veranlassende Aether wesentlich verschieden sein muss vom Lichtäther, weil die mittlere fortschreitende Geschwindigkeit des ersteren weit grösser als 5.10^{19} cm/sec sein müsste, damit der Neptun keine beträchtliche Störung seiner Bewegung durch den Widerstand des Aethers erfährt. Zu ähnlichen Resultaten führen die weiter unten zu besprechenden Untersuchungen von Bock. — Auch Browne[1]) betont dieses Resultat der Verschiedenheit des hypothetischen Schwereäthers und des Lichtäthers: da nach Maxwell'schen Untersuchungen die Wellenfortpflanzungsgeschwindigkeit in einem Gase $\sqrt{5}:3$ mal so gross, als die fortschreitende mittlere Geschwindigkeit der Gaspartikelchen ist, so würde für letztere, wenn man für erstere die Lichtgeschwindigkeit einsetzt, ein Werth resultiren, der für den Schwereäther viel zu gering wäre, in Anbetracht des unmerkbaren Bewegungswiderstandes, den die Himmelskörper bei ihrer Bewegung erfahren. Browne schliesst daher, da er zwei verschiedene Aether für eine zu grosse Complication hält, dass die Gravitation nicht auf Nahewirkung zu reduciren möglich sei.

Die von Rysánek benutzte Energieübertragung des Aethers auf die Materie könnte zu einem Einwande Anlass geben, den Maxwell[2]) ausgesprochen hat: Im stationären Zustande müssen die mittleren kinetischen Energien der aufeinander prallenden Theile gleich sein. Da nun die kinetische Energie eines Aetheratoms in Anbetracht seiner ungeheuren Geschwindigkeit sehr gross ist, wofern wenigstens die Anzahl der Aetheratome in der Volumeinheit nicht ausserordentlich gross ist, so müssten die ponderabeln Molecüle durch den Aetherhagel in Weissgluth gerathen. Indess kann man sich diesem Einwande entziehen, wie Preston[3]) betont, da man die Anzahl der Aetheratome in der Volumeinheit beliebig hoch annehmen

---

1) W. R. Browne, Phil. Mag. (5) 10. p. 437. 1880.

2) Cl. Maxwell, Encyclop. Britann. 9. Edit. Artikel „atom", p. 46. 1875.

3) S. T. Preston, Sitz.-Ber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Wien 2, 87. p. 795. 1883; Andere Publicationen dieses Autors über die Gravitation sind: Phil. Mag. (5) 4. p. 206. 364. 1877; 5. p. 117. 299. 1878; 11, p. 38, 1881: Nature 48, p. 103, 1893; Dissertation, München 1894.

kann, sodass auf jedes Atom nur ein mässiger Energiebetrag fällt.

Preston führt aus, dass man sich die nach allen Richtungen stattfindenden Aetherströme Le Sage's anschaulich nach der kinetischen Gastheorie vorstellen könne, wenn die mittlere Weglänge der Aetheratome sehr gross angenommen wird, mindestens so gross, wie die Planetenentfernungen.[1]) In der That kann ja in einem Gase auch nach der kinetischen Vorstellung kein Bewegungsantrieb zwischen zwei ponderabeln Körpern bestehen, wenn ihre Distanz gross ist im Vergleich zur mittleren Weglänge der Gasmolecüle. Denn in Räumen, die gross sind gegen diese Weglängen, besteht nothwendig überall derselbe Druck. Preston schliesst sich der Thomson'schen Auffassung hinsichtlich des Verlustes der fortschreitenden kinetischen Energie der Aetheratome bei der Reflexion an der Materie an, das normale Verhältniss der fortschreitenden zur inneren kinetischen Energie der Aetheratome kann innerhalb der freien Weglänge natürlich nicht wiederhergestellt werden, sondern erst nach Aufprallen auf zahlreiche andere Aetheratome, d. h. in Räumen, die die freie Weglänge weit übertreffen. Daher muss eine Gravitation zweier so weit entfernter materieller Körper überhaupt nicht mehr bestehen, auch wenn ihre Massen noch so gross wären. Dies würde eine sehr beachtenswerthe Folgerung der kinetischen Theorie sein, und in anschaulicher Weise die oben pag. XXIX von C. Neumann und Seeliger aus Ueberlegungsgründen eingeführten Absorptionscoefficienten der Gravitation erklären[2]).

Indess ist bei strengerer Betrachtung die Preston'sche Theorie noch zu ergänzen, wie Jarolimek[3]) gezeigt hat. Man muss berücksichtigen, dass die freien Weglängen der Aetheratome zwischen sehr grossen und sehr kleinen Grenzen schwanken, nur der Mittelwerth ist constant. Zur Gravitation

---

1) Bei genügender Kleinheit der Aetheratome ist dies vorstellbar, selbst wenn die Anzahl der Aetheratome in der Volumeinheit sehr gross ist.

2) Eine wirkliche Absorption würde ja natürlich diese Preston'sche Vorstellung nicht bedeuten, und das ist zur Veranschaulichung des Vorganges auch sehr günstig.

2) A. Jarolimek, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (2) 88. p. 897. 1883.

zwischen zwei Körpern A und B können in der That nur solche Atome wirken, deren Weglänge die Distanz r der Körper A, B überschreitet. Je kleiner daher r ist, um so mehr Aetheratome müssen *allein schon aus diesem Grunde* für die Gravitation wirksam werden, und wenn man ausser diesem Grunde noch, wie gewöhnlich, die Abhängigkeit der Schirmwirkung des Aetherhagels von r proportional zu $^1/r^2$ annimmt, so resultirt im Ganzen, dass die Gravitation schneller wie $^1/r^2$ wachsen muss, wenn r kleiner wird. Jarolimek zeigt nun aber, dass diese gewöhnliche Ableitung der Abhängigkeit der Schirmwirkung von r überhaupt falsch ist in Anbetracht der angenommenen enormen Porosität[1]) der materiellen Körper. Nimmt man an, dass letztere nur aus Aggregaten von dimensionslosen Atomen bestehen, so schützt ein Atom a ein anderes Atom b nur vor dem Stoss eines einzigen Aetheratoms, welches gerade in der Richtung ihrer Verbindungslinie fliegt, und diese Schirmwirkung ist ganz unabhängig von der relativen Entfernung r zwischen a und b.[2]) Daher besteht eine Abhängigkeit der Gravitation von r überhaupt nicht wegen wechselnder Schirmwirkung, sondern nur wegen des ersten, von Jarolimek angeführten Grundes, und diese allein liefert das Newton'sche Gesetz infolge des Satzes: es sind n^2 mal soviel Aetheratome vorhanden, deren Weglängen mindestens gleich r sind, als Atome, deren Weglängen mindestens gleich nr sind. — Da nach Jarolimek die Gravitation sich bis zu den grössten erreichbaren Weglängen erstreckt, und diese keine angebbare endliche obere Grenze haben, so würde also auch die Gravitation in jeglichen Distanzen noch wirken.

Wenn auch dieses letztere Resultat Jarolimek's, wie mir wenigstens scheint, durch eine ausführlichere Analyse corrigirt

1) Diese muss ja in der That angenommen werden, um die Gravitation proportional mit der Masse zu bekommen, vgl. oben p. XXXVIII.

2) Mir scheint, dass man auf diesem Wege auch das Resultat erhält, dass in molecularen Distanzen andere Attractionsgesetze gelten. Denn wenn a und b sich sehr nahe kommen, so können sie nicht mehr als dimensionslos im Vergleich mit r aufgefasst werden. Es folgt dann eine Attraction, die proportional zu $1/r^m$ ist, wo $m > 2$. — Andererseits sollen sich bei noch grösserer Nähe von a und b Repulsionen durch die Reflexionen der Aetheratome ergeben, wie Jarolimek behauptet. Es könnte also in dieser Weise die Elasticität der Materie veranschaulicht werden.

werden sollte, so trägt die Arbeit Jarolimek's jedenfalls sehr zur Klärung bei; denn es wird in ihr zum ersten Male mit vollem Rechte betont, dass man die völlig porösen materiellen Körper nicht so behandeln darf, als ob sie unporös wären.

Um den (zur Gravitationserklärung nothwendigen) Verlust der fortschreitenden kinetischen Energie der Aetheratome einzuführen, verfährt Isenkrahe[1]) von ganz anderem Standpunkte, indem er direct das Princip der Erhaltung der Energie verwirft und an den Stoss unelastischer Körper anknüpft. Nach Isenkrahe würde man nur ein Räthsel durch ein anderes ersetzen, wollte man zur Gravitationserklärung die räthselhafte Elasticität mit heranziehen. Ausserdem glaubt dieser Autor einen directen Beweis zu erbringen, dass man den unelastischen Stoss verwenden müsse. Er fragt nämlich zunächst, welchen Einfluss hat eine isolirte materielle Kugel auf den umgebenden Aether, wenn derselbe nach den Gesetzen des elastischen Stosses an ihr abprallt? Antwort: Gar keinen. Folglich können auch 2 Kugeln keinen Einfluss haben, und umgekehrt der Aether auf sie nicht, d. h. sie könnten nicht gravitiren. — Wenn wir nun zwar auch gesehen haben, dass sehr wahrscheinlich zur Gravitationserklärung ein Verlust an fortschreitender kinetischer Energie der Aetheratome nothwendig anzunehmen ist, so ist doch diese Isenkrahe'sche Beweisführung nicht stichhaltig. Denn der Fall zweier Kugeln ist ein wesentlich anderer, als der einer isolirten Kugel, weil bei ersterem die vollkommene Symmetrie gestört wird.

Die Abneigung Isenkrahe's zur Benutzung der Gesetze des elastischen Stosses aus philosophischen Gründen scheint mir aber ebenfalls durchaus ungerechtfertigt. Bei der Gravitationserklärung will man ein Bild construiren, welches andere beobachtbare Erscheinungen benutzt, die uns möglichst anschaulich, d. h. verständlich sind. In Wirklichkeit beobachtet man nun aber bei keinem Stosse eine wirkliche Energieverminderung, der unelastische Stoss ist insofern nur viel com-

---

1) C. Isenkrahe, „Das Räthsel der Schwerkraft", Braunschweig, 1879. — Vgl. auch Ztschr. f. Math. u. Phys. **37**. p. 163. Suppl. 1892. — „Ueber die Fernkraft und das durch Paul du Bois-Reymond aufgestellte dritte Ignorabimus", Leipzig, Teubner, 1889. Referirt in Wied. Beibl. p. 676. 1890.

plicirter, als der elastische Stoss, weil sich bei ersterem mechanische Energie in innere Wärmeenergie umsetzt. Eine Vereinfachung der Anschauungen wird daher durch Voraussetzung unelastischer Stösse nicht erreicht, sondern nur eine Complication. Man kann wohl die Aetheratome als vollkommen hart[1]) voraussetzen, ohne auf das Energieprincip, d. h. die Gesetze des elastischen Stosses, verzichten zu müssen.

Ausserdem erhält man bei Anwendung des unelastischen Stosses die Schwierigkeit, dass fortwährend einige Aetheratome an den ponderabeln haften bleiben müssen, die durch keinen Stoss anderer Aetheratome würden fortgetrieben werden. Die Stossfläche, d. h. die Masse der Materie, müsste also fortdauernd zunehmen.

Was die vorausgesetzte Porosität der Materie anbelangt, so macht Isenkrahe mit Recht auf folgende Schwierigkeit aufmerksam: Die volle Geltung des Satzes, dass die Gravitation proportional der Masse eines Körpers sei, besteht nur dann, wenn die Aetheratome gar nicht durch die Materie aufgehalten würden. Andererseits würde dann aber auch keine Gravitationswirkung resultiren. Diese Schwierigkeit ist aber durch die von Bock[2]) angestellte mathematische Analyse hinweggeräumt: Der Stosseffect S des Aethers soll nach Passiren einer Schicht Materie von der Dicke und Dichte 1 den Werth besitzen: $S(1-x)$. Es könnte x das Absorptionsmaass der Aetherbewegung genannt werden. Indem nun die Rechnungen bis auf Potenzen x^2 durchgeführt werden, ergiebt sich, dass die Constante f im Newton'schen Attractionsgesetz:

$$K = f\frac{mm'}{r^2}$$

proportional zu x^2 ist, also allerdings sehr klein, bei kleinem x, aber doch nicht Null.

---

1) Nach Isenkrahe soll die vollkommene Härte mit dem Energieprincip unvereinbar sein. Mir ist das unverständlich, da ein vollkommen harter Körper ein vollkommen elastischer Körper mit unendlich grossem Compressions- und Deformationswiderstand ist. Auf die Grösse der Deformationen kommt es aber für die Anwendbarkei der Gesetze des elastischen Stosses gar nicht an.

2) A. M. Bock, „Die Theorie der Gravitation etc." Dissertation, München 1891.

Bock drückt ferner $\varkappa^2$ durch f, durch die Dichte des Aethers, und die Geschwindigkeit der Aetheratome aus. Wählt man für letztere die Lichtgeschwindigkeit, ferner die Thomson'sche Zahl (3.10^{-23}) der Aetherdichte, so ergiebt sich $\varkappa > 300$, also viel zu gross. Um $\varkappa$ genügend klein zu erhalten, um ferner keinen merkbaren Bewegungswiderstand den Planeten in ihrer Bahn zu erhalten, muss die Aetherdichte wesentlich kleiner als die Thomson'sche Zahl, die Geschwindigkeit der Aethermolecüle ganz bedeutend grösser als die Lichtgeschwindigkeit angenommen werden. Immer bleibt dann aber noch eine andere Schwierigkeit bestehen, auf die Bock speciell für die Isenkrahe'sche Gravitationstheorie aufmerksam gemacht hat, die aber wohl in gleicher Weise für alle Stosstheorien gelten würde: Durch Dazwischentreten oder überhaupt Vorhandensein eines dritten Körpers wird die gegenseitige Attraction zweier anderer Körper stark modifizirt. Dies würde z. B. bei Mondfinsternissen zu Widersprüchen mit der Beobachtung führen.

Von anderen Stosstheorien, welche zum Theil zu Einwänden Anlass geben, jedenfalls aber nicht einen Fortschritt gegenüber den hier besprochenen kennzeichnen, sind noch anzuführen:

Leray, „Theorie nouvelle de la gravitation", Compt. Rend. **69.** p. 615. 1869. Besprochen von Taylor, Smiths. Report 1876. Im wesentlichen Le Sage'sche Theorie, Ergänzung der Sonnenstrahlung durch Uebertragung der Energie des Aethers, vgl. Rysánek, oben p. XL.

H. Schramm, „Die allgemeine Bewegung der Materie als Grundursache der Naturerscheinungen." Wien 1872. — Vgl. auch Schlömilch's Zeitschr. **17.** p. 99. 1872. (Besprochen von Isenkrahe, Räthsel der Schwerkraft.)

Crookes, Phil. Trans. Roy. Soc. **164.** p. 527. 1874. (Besprochen von Taylor, Smiths. Report.)

H. Fritsch, „Theorie der Newton'schen Gravitation und des Mariotte'schen Gesetzes", Progr. d. städt. Realgymn. Königsberg 1874. (Besprochen von Isenkrahe). — „Beiträge zur Theorie der Gravitation", ibid. 1886. (Einfluss longitudinaler Wellen.)

Picart, „Explication des actions à distance etc." Compt.

Rend. **83.** p. 1042. 1876. (Le Sage'sche Theorie, in Moleculardistanzen soll Repulsion sich ergeben.)

M. Vaschy, „Sur la nécessité de la loi d'attraction de la matière", Journ. de phys. (2) **5.** p. 165. 1886. (Aus der Oscillation der Materie soll Gravitation folgen, ohne Energieverlust der Aetheratome beim Stoss.)

Ueberblicken wir das Gesamtresultat, welches aus den Erklärungsversuchen der Gravitation durch Nahewirkungen gezogen werden kann, so ist dasselbe kein voll befriedigendes zu nennen. [1]) Die Stosstheorien allein würden anschauliche Bilder liefern und sie geben auch direct Gesichtspunkte, um interessante neue experimentelle Ergebnisse zu entdecken; aber der Erfolg hat diesen Erwartungen bisher nie entsprochen. So würde es nach den Stosstheorien wohl wahrscheinlich sein, dass die Anordnung der materiellen Atome von Einfluss auf das Gewicht sein müssten. Indess die oben (p. XXXII) genannten Versuche von Mackenzie und Kreichgauer haben diesen Schluss nicht bestätigt. — Ferner würde, wie Isenkrahe bemerkt, die relative Geschwindigkeit zweier Körper Einfluss auf ihre Attraction haben müssen, sowie ihre Geschwindigkeit vergleichbar mit der der Aetheratome wird. Aber aus den astronomischen Beobachtungen lässt sich, wie oben referirt wurde, nicht mit überzeugendem Zwange die Nothwendigkeit der Einführung einer Art Weber'schen Gesetzes für die Gravitation nachweisen.

Für alle Stosswirkungstheorien bleibt zudem die Schwierigkeit bestehen, dass die Gravitation zwischen zwei Körpern durch die Anwesenheit anderer Körper beeinflusst erscheint (vgl. Bock).

Selbst wenn auch dieser Punkt durch gewisse Modificationen der Theorien noch hinweggeräumt würde, so geht doch aus allen bisherigen Entwickelungen und astronomischen Untersuchungen hervor, dass man den die Gravitationserschei-

1) So schliesst ausser Maxwell, Taylor, Browne, P. du Bois-Reymond auch H. Gellenthin, „Bemerkungen über neuere Versuche, die Gravitation zu erklären, insbesondere über Isenkrahe's Räthsel von der Schwerkraft", Progr. Realgymn. Stettin 1884.

nungen veranlassenden Aether nicht mit dem Lichtäther identificiren könnte, dass also eine Vereinfachung in der Naturbeschreibung durch Ersatz der Gravitation durch Nahewirkungen nicht erreicht wird. Es müsste ja von der höchsten Bedeutung sein, wenn die Erscheinungen der Gravitation nicht völlig eines Zusammenhanges mit den electrisch-magnetischen Erscheinungen entbehrten. Aber auf einen solchen Zusammenhang deuten bisher weder die aufgestellten Theorien, noch irgend welche Erfahrungen. Ein Versuch zur Auffindung letzterer ist vergeblich von Faraday im Jahre 1850 gemacht worden, indem er einen Inductionsstrom beim freien Fall eines Leiters nachzuweisen sich bemühte.[1])

Aber trotzdem sollen wir nicht mit einem resignirten „Ignorabimus“[2]) einfach verzichten, über die Gravitation weiter nachzudenken. „Denn der wissenschaftliche Werth der Frage: Wie wirken zwei Körper aufeinander, liegt in dem Ansporn zur Untersuchung der Eigenschaften des zwischenliegenden Mediums.“[3]) Die genannten Stosswirkungstheorien zeigen zur Genüge, wie sie zu Experimenten oder Fragestellungen der Wirklichkeit drängen. Bisher kennen wir von den Eigenschaften des Vacuums nur die eine, nämlich die Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit. Erst wenn es gelingt, noch mehrere Eigenschaften zu entdecken, sagen wir z. B. die endlichen Grenzen des Gravitationsgesetzes, so ist Hoffnung vorhanden, die sogenannte Gravitationsconstante mit anderen Erscheinungen oder Thatsachen in numerische Beziehung setzen zu können. Denkbar ist, dass kein grob-sinnliches Bild der Mechanik für die Gesammtheit der Erscheinungen je ausreichend sein wird. Sollte aber eine Nahewirkungstheorie durch Stossvermittelung im vollen Einklang mit sämmtlichen Erfahrungen stehen, so wird sich dann auch aus der Masse eines Körpers auf seine wahre Oberfläche, d. h. auf die Gesammtheit der Oberfläche seiner Atome, und auch auf die des Einzelatoms schliessen

---

1) Vgl. Taylor, Smiths. report p. 229—236. 1876.

2) P. du Bois-Reymond, Naturw. Rundsch. 3. p. 169. 1888, behauptete mit diesem Worte die Unmöglichkeit eines näheren Begreifens der Gravitation.

3) Dies sind Worte von Maxwell in der Encyclop. Britt. 9. edit. Artikel „Attraction“ oder Werke 2. p. 485.

lassen. Denn nach jeder Stossvermittelungstheorie der Gravitation muss die Masse von der Dimension einer Fläche sein.

Es ist auch dann Hoffnung vorhanden, dass man ein wirklich absolutes Maasssystem wird schaffen können, welches nicht mehr von den Besonderheiten unserer Erde oder eines speciell gewählten Stoffes abhängig ist sondern das an universelle Eigenschaften, an die des Aethers, anknüpft. Die mittlere freie Weglänge der Aetheratome könnte z. B. das Längenmaass sein, das Zeitmaass würde sich dann sofort aus der Lichtgeschwindigkeit ergeben.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



1897. ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE. № 9.

NEUE FOLGE. BAND 62.

1. *Die Klebrigkeit isolirender Flüssigkeiten im constanten electrischen Felde; von G. Quincke.*[1]

§ 117.

Man sollte erwarten, dass isolirende Flüssigkeiten in einem electrischen Felde im Zustande der dielectrischen Polarisation eine andere Klebrigkeit oder Viscosität besitzen, als in unelectrischem Zustande.

Walter Koenig[2]) fand bei Flüssigkeiten, welche durch Capillarröhren zwischen Condensatorplatten hindurchströmten, keine Aenderung der Klebrigkeit beim Laden der Condensatorplatten.

Ich habe eine Zunahme der Klebrigkeit durch dielectrische Polarisation der Flüssigkeit in folgender Weise feststellen können.

Kugeln aus Crownglas, Flintglas, Quarz oder Kalkspath von 1 cm Durchmesser wurden mit dünnen Seidenfäden an einer leichten Waage aufgehangen, sodass die Kugel in der Mitte zwischen quadratischen Condensatorplatten von 5 cm Seite und 1,5 cm Abstand aus vernickeltem Messing schwebte.

Die Condensatorplatten waren mit Kork in einem Würfeltrog aus zusammengeschmolzenen Spiegelglasplatten befestigt, der mit Aether, mit Schwefelkohlenstoff, mit einem Gemisch aus gleichen Volumentheilen Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl, oder mit Benzol gefüllt war. Die Condensatorplatten konnten mit den Polen eines Hochspannungsaccumulators oder mit den Belegungen einer Leydener Batterie leitend verbunden

1) G. Quincke, Fortsetzung der „Electrischen Untersuchungen", Wied. Ann. **10.** p. 161. 374. 513. 1880; **19.** p. 545. 705. 1883; **24.** p. 347. 606. 1885; **28.** p. 529. 1886; **34.** p. 401. 1888; **59.** p. 417. 1896.

2) W. Koenig, Wied. Ann. **25.** pag. 624. 1885.

und ihre Potentialdifferenz mit einem Braun'schen Electrometer gemessen werden, wie ich es früher[1]) beschrieben habe.

Um die Verdunstung der Flüssigkeit zu verhüten, war der Würfeltrog mit einer Spiegelglasplatte bedeckt, in deren centraler Oeffnung ein 12 mm weites Glasrohr vertical eingekittet war. Der Seidenfaden bewegte sich frei in der Axe des Glasrohrs beim Schwingen der Waage.

Der Waagebalken der Mohr'schen Waage, welcher für diese Versuche benutzt wurde, hatte eine Länge von 242 mm. Die Zunge war 97 mm lang und bewegte sich vor einer Theilung von 14 sc. Einer Amplitude des schwingenden Waagebalkens von 1 sc oder 1,22 mm entsprach eine Drehung um 0,721° oder eine verticale Verschiebung der Kugel um 1,521 mm.

Die halbe Schwingungsdauer des Waagebalkens mit der Kugel in der isolirenden Flüssigkeit betrug durchschnittlich 2,3 Secunden und nahm sehr wenig (0,05" oder weniger) zu, wenn die Condensatorplatten auf die electrische Potentialdifferenz 2000 Volt geladen wurden. Man kann also sagen, die Schwingungsdauer bleibt beim Electrisiren der Condensatorplatten nahezu ungeändert.

Dagegen nehmen die Amplituden des schwingenden Waagebalkens um so schneller ab, je grösser die Potentialdifferenz der Condensatorplatten ist.

Ich zählte bei der Potentialdifferenz 0 und 2000 Volt die Anzahl halber Schwingungen n_0 und n, welche der Waagebalken machen musste, damit die Amplitude von 5 sc auf 1 sc herabging, und berechnete das logarithmische Decrement der Amplitude mit der Gleichung

$$\lambda = \frac{\log 5 - \log 1}{n}.$$

Gleichzeitig zeigten die Kugeln in dem electrischen Felde eine scheinbare Gewichtszunahme von G mg.

Die Resultate der Beobachtungen sind in Tabelle 140 zusammengestellt.

Der Unterschied des logarithmischen Decrements $\lambda - \lambda_0$ im electrischen und unelectrischen Felde für eine normal zu den electrischen Kraftlinien schwingende Kugel giebt die Zunahme

1) G. Quincke, Wied. Ann. **59.** p. 418; Taf. V, Fig. 2. 1896.

der Klebrigkeit, welche die Flüssigkeit unter dem Einfluss der electrischen Kräfte zeigt, und soll in der Folge kurz mit dem Namen „*electrische Klebrigkeit der Flüssigkeit normal zu den electrischen Kraftlinien*" bezeichnet werden.

Tabelle 140.

Gedämpfte Schwingungen von 1 cm dicken Kugeln ⊥ zu den electrischen Kraftlinien.

Electrische Kraft 0 oder $\frac{2000 \text{ Volt.}}{1{,}5 \text{ cm}}$

Amplitude nimmt ab von 5 sc auf 1 sc.

Kugeln aus	n_0	n	G	λ_0	λ	$\lambda - \lambda_0$
			in Aether			
			mg			
Crownglas	33,38	11,5	2,4	0,0210	0,0608	0,0398
Flintglas	35	10,62	1,2	0,0200	0,0658	0,0458
Quarz	38,5	12,75	0,2	0,0182	0,0548	0,0366
Kalkspath	42,81	9,97	1,2	0,0163	0,0701	0,0538
				0,0189	Mittel	0,0440
			in Schwefelkohlenstoff			
Crownglas	25,01	11,5	0,8	0,0280	0,0618	0,0338
Flintglas	27,0	15	2,0	0,0260	0,0466	0,0206
Quarz	30,41	11,31	0	0,0230	0,0618	0,0388
Kalkspath	25,67	12,14	0,4	0,0272	0,0576	0,0304
				0,0261	Mittel	0,0309
			in 1 Vol. Schwefelkohlenstoff + 1 Vol. Terpentinöl			
Crownglas	31,33	15,40	0,8	0,0223	0,0454	0,0231
Flintglas	28,75	14,25		0,0243	0,0491	0,0248
Quarz	29,67	14,36	0,8	0,0236	0,0487	0,0251
Kalkspath	28,25	12,88	0,8	0,0248	0,0543	0,0295
				0,0237	Mittel	0,0256
			in Benzol			
Crownglas	28,75	16,25	1	0,0243	0,0430	0,0187
Flintglas	21,75	11,85	0,4	0,0324	0,0617	0,0293
Quarz	22,30	12,5	0,8	0,0314	0,0559	0,0245
Kalkspath	27,0	17	0,5	0,0259	0,0411	0,0152
				0,0285	Mittel	0,0219
			in Schwefelkohlenstoff + Terpentinöl			
Crownglas*	7	3,5	3,6	0,0999	0,1997	0,0998
Flintglas*	10	4,33	2	0,0699	0,1614	0,0915
				0,0849	Mittel	0,0956

Da die Kugeln die von mir früher beschriebene electrische Rotation zeigten, schnell um eine verticale Axe rotirten und die Flüssigkeit in dem electrischen Felde zwischen den Condensatorplatten in heftiger Bewegung war, so kann man keine grosse Uebereinstimmung der einzelnen Messungen erwarten.

Die Dämpfung der Schwingungen des Waagebalkens mit der Kugel kann bei gleicher electrischer Feldstärke nicht von einer Wirkung auf die Substanz der festen Kugel herrühren, da diese ja bei dem Auf- und Niedergehen zwischen den parallelen Condensatorplatten derselben electrischen Kraft ausgesetzt bleiben.

Bei dem Einbringen der festen Kugel in die Flüssigkeit des electrischen Feldes wird die electrische Feldstärke geändert, bei Kugeln aus verschiedener Substanz in verschiedener Weise. Sieht man aber von dieser Aenderung ab, so sollten Kugeln gleicher Grösse aus verschiedener Substanz in derselben Flüssigkeit bei gleichem Abstand und gleicher Potentialdifferenz der Condensatorplatten dieselbe Dämpfung zeigen. Ich habe daher in Tabelle 140 das arithmetische Mittel aus den für die verschiedenen Kugeln bei derselben Flüssigkeit gefundenen Werthen von $\lambda - \lambda_0$ angegeben.

In Tabelle 141 habe ich für die untersuchten Flüssigkeiten zusammengestellt: die Klebrigkeit oder Constante der inneren Reibung η nach den im hiesigen physikalischen Institut ausgeführten Messungen[1]; die mit der electrischen Waage gefundenen Werthe der Dielectricitätsconstante[2]; die Mittelwerthe des logarithmischen Decrements λ_0 für die electrische Feldstärke 0; die Mittelwerthe der electrischen Klebrigkeit für Schwingungen $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien; und in der letzten Columne den Quotienten $\lambda - \lambda_0 / K$. Dieser Quotient hat für die verschiedenen Flüssigkeiten nahezu denselben Werth, oder die electrische Klebrigkeit $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien ist bei gleichem Abstand und gleicher Potentialdifferenz der Condensatorplatten nahezu proportional der Dielectricitätsconstante der betreffenden Flüssigkeit.

Das logarithmische Decrement λ_0 für die electrische Feldstärke 0 wird im allgemeinen um so kleiner gefunden, je ge-

1) G. Quincke, Wied. Ann. **59.** p. 431. 1896.

2) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 725. 1883; **28.** p. 534. 1886.

ringer die Klebrigkeit η der Flüssigkeit ist. Jedoch sind die einzelnen Messungen mit den verschiedenen Kugeln nicht genau vergleichbar, da die Kugeln mit den Laufgewichten der Mohr'schen Waage äquilibrirt wurden, also Gestalt und Trägheitsmoment des schwingenden Systems bei den einzelnen Messungen etwas verschieden war. Bei dem unbelasteten Waagebalken, ohne Kugel und Reitergewicht, war nach 205 halben Schwingungen die Amplitude von 5 sc auf 1 sc heruntergegangen.

Tabelle 141.

Electrische Klebrigkeit $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien.

Electrische Kraft $\frac{2000 \text{ Volt}}{1{,}5 \text{ cm}}$

	$\eta \frac{g}{\text{cm sec}}$	K	λ_0	$\lambda - \lambda_0$	$\frac{\lambda - \lambda_0}{K} 1000$
Aether	0,00256	4,323	0,0189	0,0440	10,18
Schwefelkohlenstoff	0,00388	2,620	0,0261	0,0309	11,80
1 Vol. Schwefelkohlenstoff + 1 Vol. Terpentinöl	0,00606	2,496	0,0237	0,0256	10,02
Benzol	0,00758	2,374	0,0285	0,0219	9,23
Terpentinöl	0,01865	2,308			

Die Dämpfung muss von der Klebrigkeit der im electrischen Felde electrisirten Flüssigkeit abhängen. Diese Klebrigkeit kann mit der Grösse der electrischen Feldstärke oder dielectrischen Polarisation der Flüssigkeit sich ändern. Ausserdem wird aber die Dämpfung um so grösser gefunden werden, je mehr die Flüssigkeit zwischen den Condensatorplatten durch die electrischen Kräfte und Convectionsströme in wirbelnde Bewegung gesetzt wird.

Diese Flüssigkeitsbewegungen, welche ich schon früher[1]) durch Aenderungen des hydrostatischen Drucks nachgewiesen habe, erklären auch die scheinbare Gewichtszunahme G der Tabelle 140. Zwar würde eine verschiedene electrische Ausdehnung der festen Kugel und der umgebenden Flüssigkeit auch eine Gewichtszunahme der Kugel herbeiführen können, doch sind die von mir selbst bei grösseren electrischen Kräften beobachteten Volumendilatationen[2]) viel zu gering (1000 mal

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 750. 1883.

2) G. Quincke, Wied. Ann. **10.** p. 190 u. 545. 1880.

zu klein), als dass sie eine ausreichende Erklärung der verhältnissmässig grossen Gewichtszunahme G (2 mg bei einem Volumen von 524 mm^3 gewähren könnte.

Da diese wirbelnden Bewegungen nach meinen Untersuchungen über die Rotation im constanten electrischen Felde[1]) bei Flüssigkeitsgemischen besonders stark auftreten, so müssten auch Flüssigkeitsgemische im electrischen Felde eine grössere Dämpfung der schwingenden Kugeln und ein grösseres $\lambda - \lambda_0$ zeigen, als reine Flüssigkeiten. Für ein bestimmtes Mischungsverhältniss scheint dieser Einfluss der wirbelnden Bewegung besonders merklich zu werden, wie die Versuche am Schluss der Tabelle 140 zeigen. Bei diesen mit einem * bezeichneten Versuchen war das Gemisch aus gleichen Raumtheilen Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl schon mehrfach gebraucht und ein Theil des Schwefelkohlenstoffs verdampft.[2])

Die scheinbare Gewichtszunahme G der Kugeln änderte sich bedeutend, wenn die Kugeln in eine höher oder tiefer gelegene Stelle des electrischen Feldes gebracht wurden. Unter scheinbar denselben Bedingungen fand ich G sehr verschieden und sollen die in Tab. 140 aufgeführten Zahlen nur die Grössenordnung der Gewichtszunahme geben.

Für eine Crownglaskugel in einem Gemisch aus Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl zwischen quadratischen Condensatorplatten von 5 cm Seite und 1,5 cm Abstand betrug

bei der Potentialdifferenz	$P = 4800$	7200	10850 Volt
die scheinbare Gewichtszunahme	$G =$ 4,8	26,4	mehr als 40 mg.

Es wurden ferner die Condensatorplatten statt mit den Polen der Accumulatorbatterie mit den Belegungen der Leydener Batterie verbunden, bei verschiedenem Abstand a und ver-

1) G. Quincke, Wied. Ann. 59. p. 485. 1896.

2) *Anmerkung.* Bestimmt man das specifische Gewicht des Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl in einem Würfeltrog von 5 cm Seite durch Wägen einer 1 cm dicken Glaskugel, die in verschiedener Höhe in der Flüssigkeit schwebt, so kann man das specifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches (1,05) oben um 0,01 bis 0,02 kleiner finden als unten. Befindet sich das Flüssigkeitsgemisch in einem verticalen Glascylinder von 16 cm Höhe und 1,6 cm Durchmesser, so zeigte die Flüssigkeit in verschiedenen Höhen dasselbe specifische Gewicht. Es entstehen also in dem Würfeltroge durch Verdampfen des Schwefelkohlenstoffes Flüssigkeitsströmungen und Schichten verschiedener Dichtigkeit, die in dem engen Cylinder fehlen.

schiedener Potentialdifferenz P der Condensatorplatten die Anzahl von n Schwingungen gezählt, für welche die Amplitude des schwingenden Waagebalkens von 5 sc auf 1 sc abnahm, und daraus in der oben angegebenen Weise das logarithmische Decrement und die electrische Klebrigkeit der Flüssigkeit $\lambda - \lambda_0$ berechnet.

Die Resultate der Messungen finden sich in Tab. 142 zusammengestellt.

Tabelle 142.

Gedämpfte Schwingungen von 1 cm dicken Kugeln $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien.

Electrische Kraft $\frac{P \text{ Volt}}{a \text{ cm}}$.

Amplitude nimmt ab von 5 sc auf 1 sc.

P	n	λ	$\lambda - \lambda_0$	$\frac{\lambda - \lambda_0}{P}$ 1000
Crownglaskugel in Schwefelkohlenstoff.				
$a = 1{,}5$ cm				
Volt				
0	29	0,0241		
4560	9	0,0777	0,0536	0,0117
4800	8	0,0874	0,0633	0,0132
5400	5	0,1398	0,1157	0,0214
			Mittel	0,0154
$a = 3$ cm				
0	29	0,0241		
1380	20	0,0349	0,0108	0,00782
2820	17	0,0411	0,0170	0,00603
4800	11	0,0635	0,0394	0,00821
6600	9,5	0,0736	0,0495	0,00750
8640	7,2	0,0971	0,0730	0,00845
10080	6,5	0,1075	0,0834	0,00828
			Mittel	0,00772
Flintglaskugel in Schwefelkohlenstoff.				
$a = 3$ cm				
0	20,25	0,0345		
3075	12,5	0,0559	0,0214	0,00697
3617	10	0,0669	0,0354	0,00978
5728	9,25	0,0756	0,0411	0,00717
6512	7,5	0,0932	0,0587	0,00901
9036	6	0,1165	0,0820	0,00906
			Mittel	0,00840

P	n	λ	$\lambda-\lambda_0$	$\frac{\lambda-\lambda_0}{P}\,10000$
Crownglas in Schwefelkohlenstoff + Terpentinöl. $a = 1,5$ cm				
0	15,3	0,0456		
2400	6	0,1165	0,0709	0,0295
3530	4,25	0,1644	0,1188	0,0337
4800	3,5	0,1997	0,1541	0,0321
7200	3	0,2330	0,1874	0,0260
12120	2	0,3495	0,3039	0,0251
			Mittel	0,0293
Flintglaskugel in Schwefelkohlenstoff + Terpentinöl. $a = 1,5$ cm				
0	14,5	0,0482		
1200	8	0,0874	0,0392	0,0327
2400	5	0,1398	0,0916	0,0382
4200	4,25	0,1644	0,1162	0,0277
6030	3,25	0,2151	0,1692	0,0277
8450	2,5	0,2797	0,2315	0,0276
			Mittel	0,0307

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass $\lambda - \lambda_0$ proportional der Potentialdifferenz der Condensatorplatten zunimmt und bei doppeltem Abstand der Condensatorplatten halb so gross ist.

Angenähert ist also die durch electrische Kräfte hervorgerufene Zunahme des logarithmischen Decrements bei normal zu den electrischen Kraftlinien schwingenden Kugeln oder die electrische Klebrigkeit bei einer Bewegung normal zu den electrischen Kraftlinien proportional mit

$$K . \frac{P}{a},$$

wo K die Dielectricitätsconstante, P die Potentialdifferenz und a den Abstand der Condensatorplatten bezeichnet.

§ 118.

Wurde in ähnlicher Weise eine Quarzkugel von 1,5 cm Durchmesser mit einem Seidenfaden an einer leichten Waage

in wässeriger Kupfervitriollösung zwischen ebenen Kupferelectroden aufgehangen, und der Strom von 2 hintereinander geschalteten Accumulatoren durch die Kupfervitriollösung geleitet, so war das logarithmische Decrement der Schwingungsbogen mit electrischem Strom dasselbe, wie ohne electrischem Strom.

Um eine grössere Genauigkeit zu erreichen, wurden die Schwingungen des Waagebalkens mit Spiegelablesung beobachtet.

Bei mehrfacher Wiederholung der Versuche zeigte sich die Dämpfung der Kugelschwingungen mit electrischem Strom ein wenig kleiner, als ohne electrischen Strom, weil die Salzlösung erwärmt und dadurch weniger klebrig geworden war.

Die Klebrigkeit von wässeriger Kupfervitriollösung bleibt also bei der Electrolyse ungeändert.

§ 119.

Lässt man die an einem leichten Waagebalken aufgehangenen Kugeln in der Flüssigkeit zwischen den Condensatorplatten $\mp$ den electrischen Kraftlinien schwingen, so nimmt das logarithmische Decrement der Amplitude beim Laden der Condensatorplatten ebenfalls zu, aber viel weniger als bei den Schwingungen $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien (§ 117).

Ich benutzte für diese Versuche den Apparat mit horizontalen Condensatorplatten, welchen ich in § 106 meiner „Electrischen Untersuchungen“[1]) beschrieben habe. Der Seidenfaden der Kugeln ging frei durch eine 5 mm weite Oeffnung in der Mitte der oberen Codensatorplatte. Die mit dem Hochspannungsaccumulator geladenen Condensatorplatten hatten 2200 Volt Potentialdifferenz und 3 cm Abstand.

In Tab. 144 ist die electrische Aenderung des logarithmischen Decrementes für die electrische Kraft 2200 Volt/3 cm, nach den Messungen der Tab. 140 § 117 berechnet, für Schwingungen $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien angegeben neben derselben Aenderung für Schwingungen $\mp$ den elec-

1) G. Quincke, Wied. Ann. 59. p. 449 und Taf. VI, Fig. 19. 1896.

trischen Kraftlinien, und in der letzten Columne das Verhältniss beider Werthe von $\lambda - \lambda_0$.

Je nach der Natur der untersuchten Flüssigkeit wechselt das Verhältniss zwischen 1,5 und 6.

Tabelle 143.

Gedämpfte Schwingungen von 1 cm dicken Kugeln ∦ zu den electrischen Kraftlinien.

Electrische Kraft $\frac{2200 \text{ Volt}}{3 \text{ cm}}$

Amplitude nimmt ab von 5 sc auf 1 sc.

Kugeln aus	n_0	n	G	λ_0	λ	$\lambda - \lambda_0$
			in Aether			
			mg			
Crownglas	30,25	19,5	1.6	0,0231	0,0359	0,0127
Flintglas	22,08	18,43	1,6	0,0317	0,0379	0,0068
				0,0274	Mittel	0,0095
			in Schwefelkohlenstoff			
Crownglas	33,77	21,50	1	0,0207	0,0325	0,0118
Flintglas	26,16	18,42	2,8	0.0267	0,0380	0,0112
				0,0237	Mittel	0,0115
			in Benzol			
Crownglas	23,81	21,30	0,6	0,0300	0,0328	0,0028
Flintglas	25,25	24,00	0.8	0,0277	0,0291	0,0014
				0.0288	Mittel	0.0021

Tabelle 144.

Electrische Klebrigkeit $\lambda - \lambda_0$ für die electrische Kraft $\frac{2200 \text{ Volt}}{3 \text{ cm}}$

	⊥	∦	⊥ / ∦
Aether	0,0242	0,0095	2,55
Schwefelkohlenstoff	0,0170	0,0115	1,48
Benzol	0,0126	0.0021	6.00

Resultate.

1. Lässt man feste Kugeln aus isolirender Substanz in isolirenden Flüssigkeiten zwischen Condensatorplatten ⊥ oder ∦

zu den electrischen Kraftlinien schwingen, so werden die Schwingungen um so stärker gedämpft, je stärker die Condensatorplatten geladen sind.

2. Der Unterschied des logarithmischen Decrementes der Schwingungen bei geladenem und ungeladenem Condensator $\lambda - \lambda_0$ ist ein Maass der Zunahme der Klebrigkeit der Flüssigkeit durch die electrischen Kräfte oder ein Maass für die electrische Klebrigkeit der Flüssigkeit $\perp$ oder $\mp$ den electrischen Kraftlinien.

3. Die electrische Klebrigkeit $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien ist (für Aether, Schwefelkohlenstoff, ein Gemisch aus gleichen Raumtheilen Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl, und Benzol) nahezu proportional KP/a, wenn K die Dielectricitätsconstante der Flüssigkeit, P die Potentialdifferenz und a den Abstand der Condensatorplatten bezeichnet.

4. Die electrische Klebrigkeit $\mp$ zu den electrischen Kraftlinien ist 1,5 bis 6 mal kleiner, als die electrische Klebrigkeit $\perp$ zu den electrischen Kraftlinien.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich einige Einwände widerlegen, welche man gegen meine Erklärung der electrischen Rotation von Kugeln in einem mit Flüssigkeit erfüllten electrischen Felde[1]) erhoben hat.

Hr. Boltzmann[2]) findet meine Erklärung der electrischen Rotation durch die dielectrische Polarisation der dünnen Luftschicht an der Oberfläche der rotirenden Kugel nicht ausreichend und die electrische Convection der Flüssigkeit nicht genügend berücksichtigt. Hierauf möchte ich erwidern, dass ich in § 113 meiner Arbeit die Convectionsströme und die wirbelnde Bewegung der Flüssigkeit zwischen den Condensatorplatten eingehend beschrieben und nachgewiesen habe (p. 470), dass mit Einschalten grösserer Glimmerplatten die Convectionsströme und die electrische Leitung in der Flüssigkeit abnehmen, und dass gleichzeitig die Rotation der Kugel aufhört, aber bei metallischer Verbindung der Condensatorplatten wieder für kurze Zeit auftritt. Dass in der Flüssigkeit zwischen geladenen Condensatorplatten und bei metallischer Verbindung der ge-

1) G. Quincke, Wied. Ann. **59**. p. 481. 1896.

2) L. Boltzmann, Wied. Ann. **60**. p. 399. 1897.

ladenen Condensatorplatten Convectionsströme auftreten und die Electricität zwischen den Condensatorplatten nicht continuirlich, sondern stossweise übergeht, habe ich in § 61 meiner „Electrischen Untersuchungen" mit optischen Methoden ausführlich nachgewiesen[1]). In meiner Arbeit über electrische Rotationen habe ich die Frage, wie die freien Electricitäten an der Oberfläche der Condensatorplatten und der Zwischenplatten aus Glimmer in der Flüssigkeit des electrischen Feldes durch electrische Leitung, Convectionsströme und Flüssigkeitswirbel sich ausgleichen, absichtlich nicht näher berührt, weil dieselbe sehr complicirt ist und besonders behandelt werden muss.

Hr. Heydweiller[2]) will die electrische Rotation durch die freien Electricitäten an der Grenze der Flüssigkeit und der festen Kugel erklären, die bei der Rotation im Sinne der Drehung verschoben werden.

Ich habe anfänglich die von mir beobachteten electrischen Rotationen in ähnlicher Weise zu erklären versucht, indem ich annahm, dass die dielectrische Polarisation in der Kugel und in der umgebenden Flüssigkeit allmählich auftritt und allmählich verschwindet.[3]) Diese allmählich auftretende und allmählich verschwindende dielectrische Polarisation muss ähnlich wirken, wie eine schwache electrische Leitung der festen und flüssigen Dielectrica. Ich habe aber diese Erklärung wieder aufgegeben, weil die Rotation ausbleibt, wenn die dünne Luftschicht an der Oberfläche der Kugel fehlt. Hr. Heydweiller wird zunächst nachzuweisen haben, wie diese Thatsache mit seiner Erlärung der electrischen Rotation übereinstimmt oder daraus folgt.

Die Frage des Hrn. Heydweiller, „woher die zur Erhaltung der Drehungsbewegung gegen die Reibungskräfte der Flüssigkeit erforderliche Energie genommen wird", beantwortet

---

1) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 779. 1883.

2) Heydweiller, Sitzungsber. der Phys. Gesellsch zu Berlin 5. Febr. p. 33. 1897.

3) G. Quincke, Verh. der Ges. deutscher Naturf. u. Aerzte in Wien. II **1.** p. 81. 1894.

sich einfach aus meinen oben erwähnten Versuchen mit Zwischenplatten aus Glimmer. Bei Einschalten der Glimmerplatten sinkt die Ladung der Leydener Batterie langsamer, der Electricitätsverlust durch Leitung und Convection ist geringer, die electrische Rotation bleibt aus. Die electrische Rotation steigt und fällt mit der electrischen Strömung in der Flüssigkeit und der Abnahme der electrischen Potentialdifferenz der Condensatorplatten in der Zeiteinheit.

Heidelberg, den 2. Juli 1897.

(Eingegangen 22. Juli 1897.)

2. *Ueber Grauglut und Rothgluth; von O. Lummer.*

Der Erste, welcher sich mit dem Studium hocherhitzter Körper in Bezug auf ihre Lichtemmission beschäftigte, war Draper.[1]) Sein Resultat lautete dahin, dass alle festen Körper bei derselben Temperatur (etwa 525°) zu leuchten anfangen und dass zu den anfangs ausgesandten rothen Strahlen sich mit steigender Temperatur solche von immer kleinerer Wellenlänge gesellen. Merkwürdigerweise blieben diese Versuche 40 Jahre lang ohne Wiederholung, obgleich nach dem Kirchhoff'schen Gesetz von der Absorption und Emission des Lichtes zu erwarten war, dass die verschiedenen festen Körper bei voneinander abweichenden Temperaturen Licht auszusenden beginnen.

Erst vor etwa 10 Jahren nahm H. F. Weber[2]) die Draper'schen Versuche wieder auf, als er bei Gelegenheit einer Arbeit über den Zusammenhang zwischen der Helligkeit und dem Arbeitsverbrauche der electrischen Glühlampen auf ganz unerwartete Erscheinungen stiess, die mit den Resultaten von Draper ganz und gar nicht übereinstimmten. Weber wollte die Gesammtstrahlung verschiedener Kohlenfasern messen, welche dieselben bei der eben beginnenden Rothgluth in der Zeiteinheit aussenden. Als er zu diesem Zwecke die Beobachtungen im Dunkelzimmer bei Nacht ausführte, bemerkte er, dass die Lichtentwickelung der Kohle gar nicht mit der Rothgluth beginnt, sondern dass der Kohlefaden schon lange vor dem Auftreten der ersten Spur rothen Lichtes bereits ein anderes Licht eigenthümlicher Art aussendet. Schildert Weber den Charakter dieses ersten schwachen Lichtes nach Farbe und Helligkeit als ein *„gespenstergraues“* oder *„düsternebelgraues“* Licht, so sagt er von seinem Auftreten folgendes aus: „Diese

1) Draper, Phil. Mag. **30.** p. 345. 1847.

2) H. F. Weber, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. **28.** p. 491. 1887; Wied. Ann. **32.** p. 256. 1887.

erste Spur düsternebelgrauen Lichtes erscheint dem Auge als etwas unstät, glimmend, auf- und abhuschend" etc. und an anderer Stelle, wo das erste Aufleuchten eines electrisch glühenden Platinblechs geschildert wird: „Meist erscheint diese erste Spur von Licht etwas hin- und herbewegt und bald aus der Lamelle hervorbrechend, bald im Dunkel des Gesichtsfeldes verschwindend.

Mit langsam ansteigender Temperatur geht das düstergraue Licht über in ein hellgraues und hellaschgraues Licht von immer grösserer Helligkeit, um bei einer noch höheren Temperatur eine entschiedene gelblichgraue Färbung anzunehmen. Endlich kommt bei weiter wachsender Temperatur ein Moment, wo sich über dem hellen, gelblichgrauen Lichte der erste Schimmer eines ungemein lichten, feuerrothen Lichtes ausbreitet. „Mit dem Auftreten dieser ersten Andeutung des rothen Lichtes verschwand die letzte Spur des Glimmens, des Hin- und Herzitterns, das sich bisher in allen Stadien der Graugluth gezeigt hatte; von jetzt an machte das von dem Faden ausgesandte Licht den Eindruck eines absolut ruhigen Lichtes." Das lichte Feuerroth nimmt bei weiterer Temperatursteigerung rasch an Stärke zu, verwandelt sich in Hellroth, um von jetzt an in bekannter Weise in Orange, Gelb, Gelblichweiss und Weiss überzugehen. Von einem „Dunkelroth" konnte Weber nicht eine Spur entdecken. Andererseits stellte er fest, dass die Glühtemperatur für verschiedene Substanzen eine verschiedene ist.

Weber hatte aus seinen Versuchen geglaubt, auf die objective Entwickelung des Spectrums hoch erhitzter Körper schliessen zu dürfen und den Satz aufgestellt, dass das Spectrum des Kohlefadens nicht einseitig, in der Richtung vom Roth nach dem Violett, sondern sich genau von seiner Mitte aus gleichmässig nach *beiden* Seiten entwickelt. Stenger[1]) betonte dieser Schlussfolgerung gegenüber mit Recht, dass die sichtbare Entwickelung des Spectrums glühender Körper doch wesentlich von der Beschaffenheit des menschlichen Auges abhängt und dass, abgesehen von der Rolle, welche die objective Intensität der verschiedenen, vom Glühkörper ausgesandten

1) Stenger, Wied. Ann. **32.** p. 271. 1887.

Lichtwellen spielt, diejenige Spectralregion zuerst sichtbar sein, d. h. über die Schwelle unserer Empfindung treten wird, für welche das Auge am empfindlichsten ist.

Ausführlicher hat sodann R. Emden, ein Schüler von H. F. Weber, über die Grau- und Rothgluth gearbeitet. Namentlich in Bezug auf die Temperaturbestimmung der Grau-gluth verwendet Emden viel Sorgfalt und Fleiss; auch unterzieht er die verschiedenartigsten Metalle einem genauen Studium. Seine diesbezüglichen Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, welche die Temperaturen angiebt, bei der das betreffende Metall eben anfängt grau zu leuchten.

Neusilber	403°	Platin	408°
Platin	404	Silber	415
Eisen	405	Kupfer	415
Messing	405	Gold	423
Palladium	408		

Seit Emden's Arbeit ist meines Wissens nichts weiter über die Grau- und Rothgluth publicirt worden. Dies ist auffällig, da die von Weber beobachteten Erscheinungen Merkwürdiges genug enthalten, was noch sehr der Aufklärung bedarf. Namentlich hätten die Physiologen werthvolle Schlüsse aus seinen Versuchen ziehen können. Denn ich werde zeigen, dass die Grau- und Rothgluth und die ganze Art ihres Auftretens nur dann eine befriedigende und vollständige Erklärung findet, wenn man sich auf den Standpunkt der neuesten Theorie vom Farbensehen stellt, gemäss welcher wir zweierlei Sehapparate besitzen, deren Zweck und Wirkungsweise eine voneinander ganz verschiedene ist. Ausserdem möchte ich darauf hinweisen, dass sowohl die Anordnung der Weber-Emden'schen Versuche, als auch die Substanz des glühenden Körpers eine andere werden muss, will man die *niedrigste* Temperatur feststellen, bei welcher unser Auge die erste Lichtempfindung verspürt. Zur Begründung meiner ersten Schlussfolgerung muss ich kurz auf die Hauptergebnisse der physiologisch-optischen Forschungen des letzten Jahrzehnts eingehen, wobei

1) R. Emden, Wied. Ann. **36.** p. 214—236. 1889.

ich die Farbentheorie von Young-Helmholtz und von Hering als bekannt voraussetze.

Ich erinnere zunächst an die von Hering und Hillebrand[1]) im Jahre 1889 behandelte Erscheinung[2]), dass das Sonnenspectrum bei genügend geringer Helligkeit längs seiner ganzen Ausdehnung *farblos* erscheint. Indem diese Forscher das Verhältniss der Helligkeiten der verschiedenen Spectralregionen bestimmten, fanden sie, dass das Helligkeitsmaximum im *Blaugrün*, etwa bei der Wellenlänge 500 $\mu\mu$ liegt. Bekanntlich ist bei dem lichtstarken, *farbig* gesehenen Sonnenspectrum das Maximum der Helligkeit bei der Wellenlänge 570 $\mu\mu$, d. h. in der *gelbgrünen* Spectralregion gelegen. Weiter stellten die genannten Beobachter fest, dass die Helligkeitscurve des farblosen Dunkelspectrums identisch ist mit der Vertheilung der Helligkeit, in welcher die Totalfarbenblinden das Spectrum bei *jeder* Intensität sehen. Es sei erwähnt, dass Hering, welcher auch Weiss für eine *einfache* Empfindung ansieht, die nicht erst durch Combination mehrerer farbigen Empfindungen entsteht, in dem Farblossehen des Spectrums das Wirken der „schwarzweissen" Sehsubstanz zu erkennen glaubte. Wie freilich bei dieser Annahme das Weisssehen *lichtstarker*, weisser Flächen zu Stande kommen soll, wobei sich nach Hering die farbigen Empfindungen gegenseitig aufheben, bleibt unverständlich. Denn die Hering-Hillebrand'schen Beobachtungen lehren doch lediglich, dass wir die Farben nur bei sehr geringer Helligkeit farblos sehen, dass also die solches Sehen vermittelnde „schwarzweisse" Sehsubstanz nur im „Dunkeln" in Function tritt.

Eine wesentliche Bereicherung erwuchs unserer Erkenntniss

---

1) Hillebrand, Vorbemerkungen von E. Hering). Ueber die specifische Helligkeit der Farben (mit Sitzungsber. d. Wien. Akad. Math.-naturw. Kl. 98 Abth. 3 p. 70. 1889.

2) Uebrigens ist die Farblosigkeit des Spectrums bei geringer Helligkeit schon von W. v. Bezold im Jahre 1873 beobachtet worden. In der betreffenden Arbeit (Pogg. Ann. **150.** p. 71. 1873) sagt Bezold wörtlich, dass man „bei völlig ausgeruhtem Auge die Fraunhofer'schen Linien von D bis F noch lange als dunkle Linien auf mattweisslichem Grunde erblickt." Und vor Betzold hat schon Brewster 1850 darauf hingewiesen, dass in jedem Punkte des Spectrums sich weisses Licht befindet.

sodann durch die Versuche von A. König[1]) über die Absorption des menschlichen Sehpurpurs und die Theorie, welche König auf Grund der von ihm gefundenen Thatsachen aufbaute. Indem König den Sehpurpur eines frischen menschlichen Auges auf seine Absorption prüfte, fand er, dass die auf ein normales Spectrum reducirte Absorptionscurve für Sonnenlicht fast genau mit der Helligkeitscurve des uns farblos erscheinenden Dunkelspectrums coincidirte, also auch mit derjenigen Curve der Totalfarbenblinden für das lichtstarke Spectrum identisch ist. Mit Recht konnte König den Schluss ziehen, dass die Zersetzung des Sehpurpurs das Sehen der Farbentüchtigen bei geringer Helligkeit und dasjenige der Totalfarbenblinden bei beliebiger Helligkeit vermittele.

Weiter wissen wir, dass der Sehpurpur sich bei längerer Lichteinwirkung zu *Sehgelb* zersetzt. Indem König auch das Sehgelb auf seine Absorption prüfte, fand er, dass dessen Absorptionscurve merkwürdigerweise nahe übereinstimmt mit der *blauen* der drei nach Young-Helmholtz vorhandenen Grundempfindungscurven. Es lag also nahe, anzunehmen, dass das Sehgelb diejenige Sehsubstanz ist, welche die Rolle der blauempfindenden Nervenart spielt, und dass es noch zwei andere, bis jetzt unbekannte Sehsubstanzen geben muss, welche die rothe und grüne Lichtempfindung vermitteln. Längst aber ist bekannt, dass der Sehpurpur nur der einen Art der lichtempfindlichen Netzhautelemente angehört. Die *Stäbchen* sind es, welche nach Kühne Sehpurpur enthalten, während in den *Zapfen* solcher Farbstoff nicht nachzuweisen ist. Auch wissen wir, dass gerade die Netzhautstelle, an welcher das deutlichste Sehen stattfindet, die *Netzhautgrube* oder *fovea centralis*, auch bei uns Farbentüchtigen gar keine Stäbchen, sondern lediglich Zapfen besitzt. An dieser Stelle fehlt somit der Sehpurpur, also auch das Zersetzungsproduct desselben, das Sehgelb. Logisch schliesst darum König weiter, dass alle Menschen auf der Fovea centralis *blaublind* sein müssen und dass ferner, wenn der Sehpurpur die einzige Sehsubstanz der Totalfarbenblinden bildet, diese letzteren auf der Fovea *totalblind* seien. Sind diese Schlüsse richtig, so dürfen die Totalfarbenblinden

---

1) A. König, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. p. 577. 1894.

kleine helle Flächen, deren Bilder auf der Netzhaut nur die Fovea bedecken, überhaupt nicht sehen, während die Farbentüchtigen derartige blaue Flächen farblos empfinden müssen. In der That glaubt König die Blaublindheit der Fovea nachweisen zu können.

Bei diesen Versuchen zum Nachweis der Blaublindheit gelangte König zu neuen Thatsachen, welche deutlich den Unterschied zwischen dem centralen (fovealen) und dem peripheren (extra-fovealen) Sehen darlegen. Mit Ausnahme des Roth (oberhalb der Wellenlänge 650 $\mu\mu$) treten alle Farben bei einer genügenden Helligkeit in der Fovea *farbig* über die Schwelle, während sie peripher gesehen schon bei viel geringerer Helligkeit, dafür aber *farblos* die Schwelle überschreiten. Nur das erwähnte Roth wird, wie schon Fick beobachtet hatte, central und peripher bei gleicher Helligkeit und allsogleich auch farbig empfunden; ausserdem tritt ein gewisses Gelb auch central anfangs farblos auf.

Diese Versuche in Verbindung mit eigenen Experimenten veranlassten J. v. Kries[1]), welcher ebensowenig wie Hering die Blaublindheit der Fovea centralis zu bestätigen vermochte, zur Aufstellung der Hypothese von einer ganz gesonderten Function der beiderlei Netzhautelemente, welche, an sich sehr einleuchtend, den Schlüssel zur Lösung mancher Widersprüche in den Resultaten verschiedener Beobachter lieferte und dem Experimente neue Bahnen wies. J. v. Kries nimmt an, dass die *Zapfen und Stäbchen ganz gesonderte Sehapparate sind, welche verschieden reagiren und verschiedenen Zwecken dienen.* Abweichend von König betrachtet J. v. Kries die Zapfen als unseren farbentüchtigen Apparat, welcher namentlich das Sehen bei grosser Helligkeit vermittelt; mit König schreibt J. v. Kries den Stäbchen das farblose Sehen bei geringer Helligkeit, bez. im „Dunkeln" zu. Dementsprechend bezeichnet J. v. Kries die Zapfen als unseren farbentüchtigen „Hellapparat" die Stäbchen als unseren totalfarbenblinden „Dunkelapparat". Dabei hat der Stäbchenapparat die besondere Fähigkeit, seine hohe Empfindlichkeit gegen schwaches Licht durch den Aufenthalt im Dunkeln

1) J. v. Kries, Zeitschr. f. Psychologie und Physiologie der Sinnesorgane 9. p. 81—123. 1894.

wesentlich zu steigern. „Dunkeladaptation“ nennt v. Kries diese Eigenschaft der purpurhaltigen Stäbchen.

Wo, wie auf den peripheren Theilen der Netzhaut, beide Sehapparate vorhanden sind, treten diese miteinander in einen Wettstreit ein, so zwar, dass das Zapfensehen im Hellen, das Stäbchensehen im Dunkeln überwiegt. Vermag der Stäbchenapparat selbst im Dunkeln keine sehr intensiven Lichtempfindungen zu liefern, so kommt er jedenfalls bei grosser Helligkeit gegenüber dem Sehen vermittelst des Zapfenapparates kaum in Betracht.

Nach der v. Kries'schen Theorie kann die Empfindung Weiss oder einer farblosen Helligkeit auf zweierlei Weise entstehen, nämlich erstens durch beliebige Erregnng der *nur* farblos empfindenden Stäbchen, zweitens durch Reizung des farbentüchtigen Zapfenapparates mittels bestimmter (complementärer) Lichtgemische. Gerade hierin ist die Lösung gewisser Widersprüche gefunden, welche in Bezug auf die Farbenmischungsversuche bestehen.

Die Einen behaupten, dass die von Newton aufgestellte *Farben-Mischungsgleichung* von der Lichtstärke unabhängig sei, während die Anderen die *Abhängigkeit* festgestellt haben. v. Kries löst die Schwierigkeit dadurch, dass er annimmt, es sei für jeden der Apparate die Mischungsgleichung für beliebige Lichtstärken *constant,* wobei die Möglichkeit bestände, dass für diejenigen Netzhauttheile, wo beide Sehapparate zugleich wirksam sind, eine Abhängigkeit der Gleichungen von der absoluten Lichtstärke bestände. Denn es würde die Gleichheit zweier Lichtgemische bei *hoher* Lichtstärke in der Hauptsache darauf beruhen, dass die Wirkung auf die *Zapfen* übereinstimmte, wobei die Gleichung für den Stäbchenapparat *nicht* richtig wäre, insofern ja die Stäbchen für Blaugrün, die Zapfen für Gelbgrün am empfindlichsten sind. Vermindert man jetzt die Lichtstärke bei beiden Gemischen, so überwiegt mehr und mehr der Stäbchenapparat und die Farbengleichung wird ungültig, da sie ja nur für die Zapfen galt, und zwar um so mehr, je mehr die Stäbchen auf Dunkel adaptirt sind.

Uebrigens wird man, wie es schon König gethan, die Zersetzung des Sehpurpurs und den thatsächlich festgestellten starken Wechsel des Purpurreichthums mit als Ursache für

den Wechsel der Erregbarkeit, der Hell- und Dunkeladaptation, ansehen müssen.

Ist die v. Kries'sche Hypothese somit geeignet, einen Widerspruch zu beseitigen, welcher zu unangenehmen Controversen geführt hat, so vermag sie manche bisher unaufgeklärte Erscheinungen von neuer Seite zu beleuchten. Nachdem aber einmal die Theorie der beiderlei Sehapparate mit ihren gesonderten Functionen aufgestellt worden war, lag es nahe, dieselbe auch auf die physiologisch interessanten und räthselhaften Glühversuche anzuwenden.

Ich werde zeigen, dass die von Weber beobachteten, merkwürdigen Glüherscheinungen ihre vollständige, bis jetzt fehlende Erklärung finden, sobald man *die Graugluth als eine Empfindung der Stäbchen und die Rothgluth als eine solche der Zapfen hinstellt.* Diese Vermuthung veranlasst neue Versuche, die ihrerseits wieder geeignet sind sowohl die Wechselbeziehung der beiden Sehapparate näher zu studiren, als auch über die Beschaffenheit des *objectiven* Spectrums eines eben glühenden Körpers etwas auszusagen.

Folgern wir zunächst aus der Hypothese von v. Kries rein theoretisch, welche Erscheinungen auftreten müssen, wenn ein farbentüchtiges Auge im Dunkelzimmer (bei Nacht) die Temperatursteigerung eines z. B. electrisch geglühten Platinbleches aufmerksam verfolgt. Wir nehmen hierbei an, dass von den zum Auge gelangenden Strahlen nicht nur die Netzhautgrube, sondern auch die ringsum liegenden Theile der Netzhaut mit ihren Zapfen und Stäbchen getroffen werden. Ist das Auge genügend ausgeruht, sodass die Stäbchen durch die „Dunkeladaptation" ihre höchste Empfindlichkeit erreicht haben, so werden bei einer gewissen Temperatur (etwa 400° C. nach H. F. Weber) des Platinbleches die Stäbchen erregt und demgemäss wird im Gehirn die Empfindung farbloser Helligkeit geweckt. „Düsternebelgrau" erscheint dem Auge das Platinblech anfangs, d. h. in der dunkelsten Schattirung der von den Stäbchen vermittelten Weissempfindung. Steigt die Temperatur, so mit ihr die Helligkeit dieser Weissempfindung und zwar wesentlich schneller als die fünfte Potenz der absoluten Temperatur. Die farblose Empfindung nimmt an Intensität also sehr viel schneller zu wie die Platintemperatur.

Solange die Zapfen noch nicht in merkbare Erregung gerathen, kommt von der Netzhautgrube auch keine Lichtmeldung zum Gehirn. Diese geht vielmehr von den Stellen des *indirecten* Sehens aus, mit denen wir für gewöhnlich nicht zu beobachten gewöhnt sind. Dann tritt der merkwürdige Zustand ein, dass wir etwas sehen, was wir *nicht* anblicken, und dass die Lichtempfindung aufhört und das Gesehene verschwindet, wenn wir den Blick dorthin richten, von wo die erregenden Strahlen zu kommen scheinen. So bleibt unser Bestreben, die indirect gesehene, grau leuchtende Stelle des Platinbleches direct zu sehen und scharf zu fixiren fruchtlos. Dieser Umstand bewirkt offenbar jenes von Weber den Temperaturschwankungen und der Müdigkeit des Auges zugeschobene „unstäte Hin- und Herzittern", welches Weber während des ganzen Stadiums der Graugluth beobachtet hat. Dieser uns ungewohnte, und weil wir auf seine Erklärung nicht verfallen, räthselhafte Zustand hört auf, sobald die Temperatur eine solche Höhe (nach Draper etwa 525° C.) erreicht hat, dass auch die Zapfen im Gehirn eine deutliche Lichtempfindung hervorbringen. Jetzt erst meldet die Netzhautgrube „Licht" und uns erscheint auch das leuchtend, was wir fixiren. So erklärt sich ungezwungen das Verschwinden des Glimmens und des Hin- und Herzitterns, sobald die erste Andeutung des *farbigen* Lichtes sich bemerkbar macht.

Die Färbung dieser ersten auftretenden *farbigen* Gluth (sogenannten Rothgluth) hängt nicht unwesentlich von der Grösse des getroffenen Netzhauttheiles ab. Infolge des Wettstreites beider Sehapparate, ihre gesonderten Meldungen im Gehirn zur alleinigen Geltung zu bringen, die Stäbchen eine farblose, die Zapfen eine farbige Empfindung, muss nothwendig eine Verschmelzung beider Empfindungen zu Stande kommen. Es lässt sich von vornherein daher nichts Bestimmtes über die Farbe aussagen, mit welcher die sogenannte „Rothgluth" über die Schwelle tritt. Nur soviel lässt sich vermuthen, dass die Farbe infolge der Vermischung mit Weiss eine wenig gesättigte sein wird. Unter der Annahme, dass die Zapfen zuerst auf die gelbgrüne Strahlung reagiren, für welche Spectralregion wir im Hellen am empfindlichsten sind, wird die Graugluth zunächst in eine gelblichweisse und dann in eine mehr röth-

liche Gluth übergehen müssen, ähnlich wie Weber es beschreibt. Aber, wie schon erwähnt, die Theorie kann hier nicht viel leisten; aus ihr folgt nur, dass je nach dem Verhältniss der Anzahl der getroffenen Stäbchen zu derjenigen der Zapfen der Verlauf ein anderer sein muss und dass der Beginn der farbigen Gluth nicht allein von der Höhe der Temperatur, sondern auch von der Stelle abhängt, mit welcher wir beobachten. In der That erscheint uns eine etwa den gelben Fleck ausfüllende Fläche bei 600° C. *direct* gesehen in schönstem Feuerroth, während sie *indirect* gesehen einen weisslichen Ton annimmt. Wir kommen hierauf später noch zu sprechen.

Anders ist der Verlauf der Glüherscheinung zu erwarten, wenn man dafür Sorge trägt, dass entweder nur Zapfen, oder nur Stäbchen getroffen werden. Der erstere Fall ist praktisch wenn auch schwer realisirbar. Man braucht nur dafür Sorge zu tragen, dass beim Beobachten lediglich die Fovea centralis in Thätigkeit tritt. In diesem Falle muss die glühende Fläche, sobald sie überhaupt gesehen wird, sogleich auch *farbig* auftauchen. Ist doch die Graugluth für die Zapfen ausgeschlossen.

Der zweite Fall, wo nur Stäbchen zur Lichtvermittelung beitragen, ist nicht zu verwirklichen. Nur in Anbetracht des Umstandes, dass der äusserste Netzhautrand total *farbenblind* ist[1]), dürfte hier der Verlauf ein ähnlicher sein, als ob überhaupt nur Stäbchen mitwirkten, d. h. es müsste die anfängliche Graugluth mit *steigender Temperatur* einzig und allein an Helligkeit zunehmen, ohne je in farbige Gluth überzugehen.

Die von mir bisher unter diesen Gesichtspunkten angestellten Versuche bestätigen im Grossen und Ganzen die der aus physiologischen Erkenntniss gezogenen Folgerungen. Zunächst gelingt es leicht, sich davon zu überzeugen, dass eine genügend kleine Fläche eines electrisch geglühten Platinbleches, im Dunkelzimmer (bei Nacht) indirect gesehen, schon hellgrau leuchtet, wenn sie bei directer Betrachtung noch absolut dunkel erscheint. Am besten bedient man sich des in den Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft beschriebenen Platin-

1) Wie ganz neuerdings J. v. Kries gezeigt hat, rührt diese totale Farbenblindheit nicht davon her, dass am Rande die Stäbchen an Zahl überwiegen.

glühapparates[1]), bei dem hinter einem mit Wasser gespülten Diaphragma von variabler Grösse das Platinblech sich befindet, dessen Strom durch geeignete Widerstände von 0 bis 100 Amp. ganz allmählich gesteigert werden kann. Blickt man aus deutlicher Sehweite auf eine etwa 1 cm^2 grosse Blende, im dunklen Zimmer natürlich, und geschützt durch dunkle Tücher gegen etwaiges fremdes Licht, so dämmert bei langsamer Stromsteigerung zuerst ein grauer Nebelfleck auf, welcher merkwürdigerweise *oberhalb* der eigentlichen strahlenden Oeffnung zu liegen scheint. Anfangs hielt ich diesen Lichtschein für störendes Nebenlicht und suchte dasselbe durch besseren Schluss des Tuches zu beseitigen. Abblenden der Oeffnung mit dem Finger lehrte jedoch, dass dasselbe in der That durch die Strahlung des Platinbleches hervorgebracht worden war.

Sobald man den Blick jetzt absichtlich in die Richtung der Oeffnung lenkte, verschwand der Lichtschimmer. Diese Erscheinung blieb bestehen, auch als infolge der Stromvermehrung die Helligkeit des Lichtfleckes eine relativ grosse geworden war. Mit zunehmender Helligkeit verdichtete sich der Lichtfleck in der Mitte zu einem sternartigen Gebilde auf einem netzartigen Grunde. Doch ist es schwer, beim indirecten Sehen Einzelheiten des Gesehenen festzustellen. Am frühesten schien mir die Oeffnung zu leuchten, wenn ich absichtlich mit gesenktem Blick beobachtete. In geringem Maasse geschieht diese Blicksenkung jedenfalls unwillkürlich, wenn man unter diesen Verhältnissen, d. h. wenn nur die Peripherie der Netzhaut die Fähigkeit hat, das Licht wachzurufen, sich bemüht, die Oeffnung zu fixiren. Darauf deutet das erste Aufdämmern des grauen Lichtfleckes einige Winkelgrade *oberhalb* der körperlichen Oeffnung, welches auch anderen Beobachtern[2]) auffiel.

Sobald der Strom eine genügende Stärke erreicht hat, hört auch das unbewusst indirecte Sehen auf. Man erblickt da die Oeffnung, wo man sie mittels des Tastgefühles als wirklich gelegen constatirt. Bei noch grösserer Stromzufuhr

---

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, „Ueber die neue Platinlichteinheit der physik.-techn. Reichsanstalt" Verhandl. d. physik. Gesellsch.; vorgetr. von F. Kurlbaum in der Sitzung vom 14. Juni 1895.

2) Ich sage auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Pringsheim für die Unterstützung bei diesen Versuchen herzlichen Dank.

nimmt die Oeffnung dann einen ausgeprägt farbigen Charakter an und fest haftet der Blick auf ihr. Ehe nämlich die zweifellose Färbung eingetreten ist, neigt das Auge leicht dazu, von der Fixirrichtung abzuschweifen, um auf indirectem Wege viel mehr Licht zu empfinden. Und in der That ist es auffallend, ein wie grosser Helligkeitsunterschied zwischen der gerade eben direct wahrgenommenen Fläche und der indirect gesehenen sternartigen Lichterscheinung besteht.

Wie sehr die Stäbchen den Zapfen, auch bei ziemlich lebhafter Erregung der letzteren, an Empfindlichkeit überlegen sind, zeigt folgender Versuch. Blickt man durch einen halsartigen Ansatz von etwa 15 mm Durchmesser in das Innere einer auf etwa 600° C. erhitzten kupfernen Hohlkugel, so erscheint die Oeffnung des Halses lebhaft feuerroth leuchtend. Sowie man aber den Blick nur einige Winkelgrade zur Seite in das die Oeffnung umgebende Dunkel richtet, geht das Feuerroth in ein *farbloses* Weiss über und die Oeffnung nimmt ungefähr das Aussehen des Vollmondes am dunklen Nachthimmel an. Bei welcher Temperatur dieses Ueberwiegen der Stäbchenempfindung über diejenige der Zapfen aufhört, habe ich noch nicht feststellen können, da das die Hohlkugel umgebende Salpeterbad nicht viel über 600° C. erhitzt werden konnte.

Als ich beim Platinglühapparat diesen Versuch wiederholte, gelang es aus Zufall, dass ich sowohl die rothleuchtende als auch die weisslich erscheinende Oeffnung zu gleicher Zeit erblickte. Im Dunkeln befindet sich das Auge im Ruhezustande; ein normales Augenpaar ist daher auf grosse Distanzen accommodirt und die Augenaxen sind einander parallel gerichtet. So kommt es, dass man fast unwillkürlich die leuchtende Oeffnung doppelt sieht und zwar mit dem einen Auge direct, mit dem anderen indirect oder umgekehrt. Ist der scheinbare Abstand der beiden Bilder nahe gleich dem Augenabstande, so erscheint das eine röthlich, das andere weisslich. Nach Belieben kann man die Färbung beider Bilder vertauschen, wenn man einmal das linke, das andere Mal das rechte Auge auf die Oeffnung richtet.

Verringert man langsam den scheinbaren Abstand beider Bilder, indem man von der Accommodation auf Unendlich übergeht zur Einstellung auf die deutliche Sehweite, so kommt

ein Moment, von welchem an *beide* Bilder gleiche und zwar röthliche Färbung annehmen, die sie auch bis zum Verschmelzen in *ein* deutlich gesehenes Bild beibehalten. Aus einer ganz rohen Schätzung des kleinsten Abstandes, bei dem beide Bilder den Eindruck gleicher Färbung machen, bestimmt sich mit Hülfe des Augenabstandes die scheinbare Grösse des Abstandes beider Bilder zu etwa 6 Winkelgraden. Eine solche Ausdehnung muss demnach der centrale Bezirk der Netzhaut haben, der von Stäbchen, wenn überhaupt, nur eine ganz geringe Anzahl gegenüber den Zapfen besitzt.

Den Wettstreit der beiden Sehapparate illustrirt recht anschaulich auch folgender Versuch. Das die oben erwähnte Kupferkugel umgebende Salpeterbad besass eine Oberfläche von etwa 16 dm^2, welche man durch ein Fensterchen einer Blechhaube beobachten konnte, durch die die Heizgase zum Schornstein geleitet wurden. Ueberblickte man bei grosser Nähe des Auges die ganze Oberfläche des Bades, so schien bei genügender Entfernung nur die Oeffnung des Fensterchens zu leuchten. Mit immer grösserem Abstande des Auges vom Fenster wächst die Anzahl der getroffenen Zapfen im Vergleich zu derjenigen der Stäbchen, bis schliesslich nur noch Zapfen erregt werden. Dementsprechend nahm, übereinstimmend mit der Theorie, die von weitem röthlich gefärbte Oberfläche des etwa 560° C. heissen Salpeterbades bei immer grösserer Nähe eine mehr und mehr weissliche Färbung an und schliesslich war von einem farbigen Eindruck kaum noch eine Spur vorhanden.

Sind so diese Versuche einzig mit Hülfe der v. Kries'schen Theorie befriedigend zu erklären, so vermögen sie andererseits auch Aufschluss über die objective Beschaffenheit des vom Glühkörper ausgesandten Spectrums zu geben. Ich erwähnte schon, dass Fick und nach ihm König beobachtet hatten, dass rothe kleine Flächen sowohl central wie peripher bei der gleichen Helligkeit und zwar farbig über die Schwelle treten. Wäre die zuerst sichtbare farbige Gluth eines erhitzten Körpers, welche mehr oder weniger den Eindruck von Roth hervorruft, lediglich eine Wirkung der rothen, vom Körper ausgesandten Strahlen, so könnte die Rothgluth unmöglich bei indirecter Beobachtung farblos in die Erscheinung treten. Aus der

Thatsache, dass vor der Rothgluth die Graugluth über die Schwelle tritt, in Verbindung mit der von Hering und Hillebrand festgestellten Eigenschaft unseres Auges, beim Dunkelsehen für den *blaugrünen* Spectralbezirk am empfindlichsten zu sein, folgt als nothwendige Consequenz unserer Deutung der Weber'schen Versuche das Resultat: Ehe noch die von einem genügend hoch erhitzten, festen Körper ausgesandten rothen und gelben Strahlen die Zapfen der Netzhaut merkbar zu erregen vermögen, haben die blaugrünen Strahlen schon eine solche Energie erlangt, dass sie die Stäbchen in lebhafte Thätigkeit versetzen, und damit eine deutliche Lichtempfindung hervorrufen. Es soll damit aber nicht gesagt sein, dass die blaugrünen Strahlen vor den rothen da sind. Vielmehr müssen wir uns vorstellen, dass ein fester, wenigstens ein nach Kirchhoff „*schwarzer*" Körper bei jeder Temperatur schon alle möglichen Strahlensorten aussendet, von denen diejenigen von der Wellenlänge der Lichtstrahlen erst bei genügend hoher Temperatur des Körpers in uns die Empfindung von Licht wecken.

Das Eintreten der farbigen Gluth bei centraler Beobachtung nur mittelst der Fovea ist, wie schon erwähnt, schwer festzustellen. Blickt man im absolut dunklen Raum zur Oeffnung des Platinglühapparates oder der kupfernen Hohlkugel, das hülflose Auge mit dem Tastgefühl unterstützend, so wird man infolge der unwillkürlichen Augenbewegungen stets zuerst die Graugluth beobachten. Nur mit aller Anstrengung gelingt es, die grauleuchtende Oeffnung zum Verschwinden zu bringen, indem man durch Blickänderung das Bild der Oeffnung mit der Fovea zusammenfallen lässt. Ist diese Coincidenz durch Zufall erreicht, dann ist das ganze Gesichtsfeld dunkel; aber nur mit Mühe ist das Hervorbrechen der grauleuchtenden Fläche selbst auf kurze Zeit zu verhindern.

So wird man wider Willen meist mit peripheren Theilen der Netzhaut den Zeitpunkt feststellen, bei welchem die farbige Gluth auftritt und hierdurch sowohl die Temperatur, als auch die Farbe der „Rothgluth" falsch bestimmen. Wählte ich als Kriterium für den Eintritt der farbigen Gluth den Zeitpunkt, von welchem ab der graue Lichtfleck nicht mehr zum Verschwinden zu bringen ist, so schien es mir, als ob schon bei einer Temperatur von etwa 450° C. die Zapfen erregt

würden, während erst bei etwa 495° C. eine deutliche Färbung des Lichtflecks wahrzunehmen war. Fast genau dieselben Temperaturen, welche von einem zweiten Beobachter in einem anderen Raume an dem Holborn-Wien'schen Pyrometer abgelesen wurden, erhielt ich bei absteigender Temperatur. Die Richtigkeit dieser Zahlen muss aber erst durch ausführlichere Versuchsreihen und vor allem durch verschiedene Beobachter bestätigt werden, ehe denselben ein Gewicht beizulegen ist. Auch über die, wie mir schien, gelbliche Färbung der ersten farbigen Gluth möchte ich noch nichts Definitives aussagen.

Zum Schluss will ich noch einige Bemerkungen über die Bestimmung der niedrigsten Temperatur anfügen, bei welcher Körper zu leuchten anfangen. Zunächst muss den Versuchen ein nach G. Kirchhoff „absolut schwarzer" Körper zu Grunde gelegt werden. Denn nur ein solcher strahlt in Bezug auf jede Wellenlänge von allen Körpern die seiner Temperatur zukommende grösstmögliche Energie aus. Inwieweit die von den früheren Beobachtern benutzten Substanzen von dem absolut schwarzen Körper abweichen, sollen aber erst in der Reichsanstalt unternommene Versuche lehren. Bei diesen wird der schwarze Körper realisirt durch einen Hohlraum von überall gleichtemperirter Wandung, welche mit einer zur Oberfläche kleinen Oeffnung versehen ist, durch die man das Innere des Hohlraums strahlen lässt.[1])

Bis etwa 600° C. bedient man sich der mehrfach erwähnten kupfernen Hohlkugel mit halsartigem Ansatz, welche rings von einem Salpeterbade umspült wird. An ihr habe ich auch einige wenige Versuche über die niedrigste Leuchttemperatur angestellt. Wider Erwarten fand ich, dass schon bei 420° C. der schwarze Hohlraum zu leuchten aufhörte, während nach Emden Neusilber noch bei 403° sichtbare Grauglut aussendet. Noch mehr überraschte mich die Thatsache, dass die Oberfläche des Salpeterbades noch deutlich düstergrau leuchtete, als der schwarze Körper auch nicht die geringste Lichterregung hervorbrachte. Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass ausser der Art des erhitzten Körpers auch die Grösse der getroffenen

1) W. Wien und O. Lummer, Wied. Ann. **56.** p. 541. 1895.

Netzhautstelle von Einfluss auf die erste Lichtempfindung ist. Denn an Schwärze steht die spiegelnde Salpeteroberfläche dem Hohlraum der noch dazu mittels Platinchlorids künstlich geschwärzten Kupferkugel doch sicherlich nach. Ich werde daher die Versuche über die Bestimmung der niedrigsten Leuchttemperatur erst nach Herstellung eines schwarzen Körpers in Gestalt eines Hohlraums aufnehmen, an dessen Oeffnung ich das Auge so nahe bringen kann, dass gleichzeitig ein grosser Theil der Netzhaut Strahlung aus dem Innern des Hohlraums empfängt.

Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanst., im Mai 1897.

(Eingegangen 12. Juni 1897.)

3. *Ueber einige Emissionsspectra des Cadmiums, Zinks und der Haloidverbindungen des Quecksilbers und einiger anderen Metalle;* *von A. C. Jones.*

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation.)

Zahlreiche Untersuchungen haben sich die Aufgabe gestellt, die Lagen und relativen Intensitäten der einzelnen Linien in den Spectren der verschiedensten Substanzen zu ermitteln, solche über die Abhängigkeit der einzelnen Spectren von der Art der Erregung mangeln aber noch vielfach.

Im Folgenden sollen zunächst einer Arbeit von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]) entnommene Betrachtungen mitgetheilt werden. Daran anschliessende Versuche führten zur Auffindung eines neuen *Zink-* und eines neuen *Cadmiumbandenspectrums*, sowie zu einer sehr bequemen Versuchsanordnung zur Untersuchung von Metall- und Verbindungsspectren. Ich habe einige dieser Spectren ausgemessen und werde die gefundenen Werthe der Wellenlängen für die Bandenspectren des Zink, des Cadmiums, sowie für die Spectren der Halogenverbindungen des Quecksilbers mittheilen.

Bei den *gewöhnlichen* zur Untersuchung der Spectren angewandten *Methoden* liegen die Versuchsbedingungen, unter denen eine Lichtemission stattfindet, fast unübersehbar verwickelt; meist lässt sich weder die Temperatur noch die Menge des leuchtenden Stoffes ermitteln; dazu kommt noch in vielen Fällen, dass an verschiedenen Stellen der Lichtquellen verschiedene Verhältnisse vorliegen.

Relativ einfach zu übersehen sind die Verhältnisse bei dem Durchgang des Stromes grosser Batterien durch verdünnte Gase, vorausgesetzt, dass das Potential im Entladungsrohr so niedrig ist und die Röhren so weit und kurz sind, dass ein continuirlicher Strom eintritt, wobei sich ein stationärer Endzustand ausbildet. Trotzdem fehlen hier noch in vielen Fällen spectroskopische Messungen, die meisten bisherigen

---

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Sitzungsber. d. physik.-med. Societät Erlangen, 12. November 1895.

Untersuchungen haben sich auf die Ermittelung des Potentialgefälles und das Gesammtaussehen der Entladung unter verschiedenen Versuchsbedingungen beschränkt.

Sehr einfache Verhältnisse für das Emissionsspectrum haben wir bei den Entladungen der Influenzmaschine in verdünnten Gasen. Zunächst bleibt bei constantem Druck die Zahl der leuchtenden Theilchen constant, und solange nicht triftige Gründe dagegen sprechen, können wir annehmen, dass, falls keine Funkenentladungen auftreten, bei einheitlichen Gasen sämmtliche Gasmolecüle im Querschnitt an der Entladung gleichmässig betheiligt sind. Bei Gasgemischen ist das nicht mehr der Fall.

Besteht die Entladungsröhre aus verschieden weiten aneinandergereihten Röhren, so ist in jeder von ihnen auf der Längeneinheit die Erwärmung, d. h. die Energieabgabe nahezu die gleiche. Die Energieabgabe für gleiche Gasmengen, d. h. pro Gewichtseinheit, also auch pro Molecül, ist umgekehrt proportional dem Querschnitt der Röhre.

Aus den abgegebenen Energiemengen, dem Druck und den Dimensionen der Röhre können wir die maximale Temperatursteigerung des Gases bei der Entladung schätzen, falls nicht ein sehr grosser Theil derselben zur Erzeugung von Luminescenz verwendet wird.

Bei dem Auftreten von Unterschieden in den Spectren bei verschiedenen Arten der Anregung muss man auf das Sorgfältigste untersuchen, ob dieselbe durch eine *höhere Temperatur oder durch eine andere etwa stärkere Erregung innerhalb der Molecüle hervorgerufen ist.*

Meist wird letztere primär erzeugt und erstere erst secundär, denn es kann die Erregung wesentlich wachsen, ohne dass dadurch die Temperatur starke Steigerungen erfährt, da wir es häufig mit *Luminescenzphänomenen* zu thun haben. Nach neueren Versuchen von Michelson über die Schärfe hoher Interferenzen der Wasserstofflinien scheint es, als ob auch die in engen Röhren auftretenden Spectren von Luminescenzerscheinungen herrühren.

Je nach der Stärke der Anregung treten in den Spectren von Gasen wesentlich verschiedene Arten der Spectren auf, von denen man bisher die Spectra mit scharfen Linien den Atomen,

diejenigen mit Banden den Molecülen zuzuschreiben geneigt war. Zwar sind bisher keine Fälle bekannt, bei denen unzersetzte Molecüle bez. Verbindungen ein Linienspectrum geliefert haben. In der neueren Zeit sind aber mehrere Fälle aufgefunden worden, in denen einatomige Gase ein oft recht complicirtes Bandenspectrum gezeigt haben, so von Eder und Valenta beim Quecksilber, von E. Wiedemann und G. C. Schmidt beim Zink und Cadmium.

Aber auch in dem Linienspectrum selbst treten unter verschiedenen Umständen verschiedene Linien auf.

Oft ist ein Unterschied zwischen den Spectren des Funkens und des Flammenbogens vorhanden. Bei Mg, Ca, Sr, Ba ist er relativ gering und betrifft hauptsächlich die verschiedene Intensität einzelner Linien. Bei Zn, Cd, Hg aber sind die Unterschiede sehr gross, sodass die stärksten Linien des einen Spectrums dem anderen fehlen. Im Bogenspectrum herrschen die Triplets vor, im Funkenspectrum treten sie stark zurück. Ob der Unterschied nur an der Temperatur liegt, oder ob im Inductionsfunken den Schwingungen Zwang angethan wird, lassen Kayser und Runge dahingestellt.[1])

Eine Entscheidung in dieser Richtung lässt sich aus Versuchen in Entladungsröhren gewinnen. Besteht ein Entladungsrohr aus einem engen und einem weiteren Theil, die durch ein conisches Stück verbunden sind, so ist im allgemeinen die Anregung in beiden verschiedenen Theilen eine ähnliche, im engen Theile ist sie nur stärker als im weiten. Ist nun bei beiden Theilen ein Linienspectrum zu sehen und treten im engen Theile Linien auf, die im zweiten fehlen, so ist dies ein Zeichen dafür, dass hauptsächlich die Stärke der Erregung eine Rolle spielt und nicht die Form der Anregung. Treten neben dem Linienspectrum in den beiden Theilen in ihnen noch wesentlich verschiedene Spectraltypen, etwa Banden auf, so können diese entweder durch eine verschiedene Art der Anregung bedingt sein, oder aber durch Aenderungen im Bau der Molecüle.

Bei Zink und Cadmium konnten schon E. Wiedemann und G. C. Schmidt nachweisen, dass bei constantem Dampfdruck das *Linien*spectrum in dem weiten Theil ganz allmählich in dasjenige im engen Theil übergeht, indem zu den in

1) Vgl. hierzu u. a. Liveing und H. Kayser u. C. Runge, Wied. Ann. **43.** p. 387. 1891.

dem weiten Theil sichtbaren Linien, die dem Flammenbogenspectrum entsprechen, im engen Theil die dem Funkenspectrum entsprechenden sich zugesellen.

Hier würden also die neu hinzukommenden Linien einer stärkeren Erregung ohne Aenderung in der Structur des schwingenden Gebildes entsprechen.

Ich habe die Emissionsspectra einzelner Metalle, von Cadmium und Zink, in Entladungsröhren eingehender untersucht. Von älteren Arbeiten über Metallspectra unter diesen Versuchsbedingungen sind zu erwähnen diejenigen von Ciamician. diejenigen von Lockyer, der aber nur die Spectra von wenigen besonders leicht flüchtigen Metallen untersuchte, und von A. Michelson, der die in Entladungsröhren sich entwickelnden Cadmiumlinien, Quecksilberlinien etc. zu metrologischen Bestimmungen benutzte.

Bei den Anordnungen aller dieser Forscher waren die Electroden direct in das Entladungsrohr eingeschmolzen. Dadurch wurden aber schon bei den relativ leicht flüchtigen Metallen, wie Natrium und Kalium, die Beobachtungen schwer durchführbar, da die Röhren an der Einschmelzstelle leicht springen.

Methode.

Die Metalle bez. Salze wurden in einem Entladungsrohr von folgender Form untersucht:

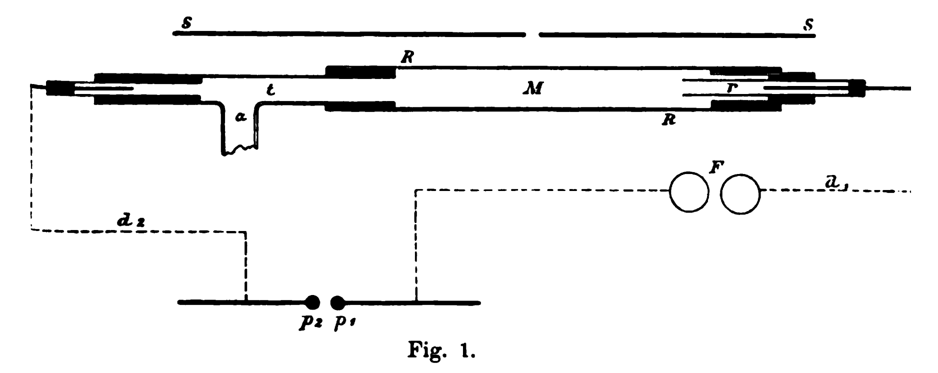


Fig. 1.

In das eine Ende eines je nach den Umständen verschieden weiten Rohres *R* (Fig. 1) aus schwer schmelzbarem Glase wurde ein Rohr *r* aus weichem Glase, in das andere ein

T-Stück t mit Siegellack gekittet. Durch α war t und R mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden.

In das T-Stück und das Rohr r sind dann noch Metalldrähte eingekittet. Bei manchen Versuchen wurde R in der Mitte durch Ausziehen zu einer Capillare verengt.

In das Rohr R brachte man vor dem Einkitten von r an die Stelle M den zu untersuchenden Körper.

Für die Beobachtungen im Ultraviolett wurde die Röhre R durch eine solche von leicht schmelzbarem Glase ersetzt von der in Fig. 2 dargestellten Form. An der Stelle M wurde seitlich ein Tubus P mit umgekröpftem Rande angeblasen und auf denselben eine Quarzplatte Q mit Siegellack aufgekittet. So traten die von M ausgehenden ultravioletten Strahlen, ohne absorbirt zu werden, aus der Röhre aus. Diese Anordnung konnte bei Anwendung von leicht schmelzbaren Röhren naturgemäss nur für solche Substanzen benutzt werden, die wie die Quecksilberhaloidverbindungen nicht zu starker Erhitzung bedurften, um in Dampfform überzugehen. Infolge dessen wurden auch zunächst nur diese Verbindungen im Ultravioletten beobachtet.[1])

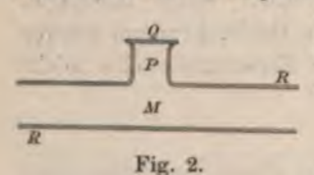


Fig. 2.

Die Schaltung war folgende:

Von dem einen Pol p_1 einer grossen 20plattigen Toepler'schen Influenzmaschine[2]) ging der Strom zu der einen Kugel eines Funkenmikrometers F, darauf zu dem Draht d_1, dann durch das Rohr R und durch d_2 zur Maschine bei p_2 zurück.

Meist war p_2 zur Erde abgeleitet. In vielen Fällen wurden noch eine oder mehrere Leydener Flaschen angeschaltet, und zwar war p_1 mit der äusseren, p_2 mit der inneren Belegung derselben verbunden.

Durch Aenderung der Funkenstrecke F und der Capacität der angeschalteten Leydener Flasche wird die Grösse der durchgehenden Electricitätsmenge und damit die Stärke der Erregung verändert.

1) Für entsprechende Versuche mit schwerer flüchtigen Substanzen muss das T-Stück Fig. 2 aus schwer schmelzbarem Glase hergestellt werden.

2) Sie war aus Mitteln angeschafft, welche die Verwaltung des Elisabeth Thompson Fund Hrn. Prof. E. Wiedemann bewilligt hatte.

Die Hrn. E. Wiedemann und G. C. Schmidt haben ausser dem Einfluss direct durchgehender Entladungen auf die Spectren auch denjenigen electrischer Oscillationen auf dieselben untersucht, dazu haben sie entweder d_1 und d_2 mit den Enden eines Lecher'schen Drahtsystems verbunden, oder seitlich von der Röhre *R* die Platten des Endcondensators derselben Anordnung aufgestellt. Im Folgenden sind indess diese Anordnungen nicht weiter benutzt worden.

Vor die Röhre *R* wurde ein Schirm *S* gestellt mit einem 2 cm weiten, verticalen Spalt; die durch ihn gehenden Strahlen wurden durch eine Linse aus Glas oder Quarz von 32 cm Brennweite auf den Spalt eines Spectralapparates vereinigt.

Der Spectralapparat konnte, je nachdem man im ultravioletten oder im sichtbaren Spectrum beobachtete, mit optischen Theilen aus Flussspath und Quarz oder mit solchen aus Glas benutzt werden.

Die Brennweite der Fernrohrobjective war 32 cm. An Stelle des Oculars des Beobachtungsfernrohrs war eine photographische Camera angebracht.[1])

Die auflösende Kraft des Apparates war so gross, dass auf der photographischen Platte die Linien Hg 433,9 und 366,3 um ca. 14,8 mm weit voneinander abstanden.

Zur Einstellung des Spectralapparates liess man vor dem Spalt zwischen Electroden aus verschiedenen Metallen Funken überspringen und photographirte die Spectren, indem man einmal das Prisma drehte, bis es auf dem Minimum der Ablenkung stand und dann die Länge des Beobachtungsfernrohres veränderte, bis man möglichst scharfe Aufnahmen erhielt. In der untersuchten Spectralregion wurde diese Einstellung für die grüne Cd-Linie (480,0 $\mu\mu$) oder für eine der Cadmiumlinien im Blau mit $\lambda = 440$ $\mu\mu$ vorgenommen.

Die Substanz wurde in den Röhren mit einem einfachen oder dreifachen Bunsenbrenner erhitzt.

Zunächst wurde die Röhre, um den Einfluss möglicher Verunreinigungen auf die Spectren zu erkennen, erwärmt, ehe Substanz in dieselbe gebracht war, die Entladungen hindurchgeschickt und eine photographische Aufnahme gemacht; und

1) Vgl. C. Acworth, Wied. Ann. **42.** p. 371. 1891.

zwar wurde ebensolange exponirt, wie bei den eigentlichen Versuchen, nämlich 1—4 Stunden. Auch wurde mit und ohne Einschaltung einer Funkenstrecke, sowie mit und ohne Anschluss von Leydener Flaschen beobachtet.

Dabei trat nur ein sehr schwaches Spectrum mit 2 oder 3 Linien auf, die sich unter dem Mikroskop nicht messen liessen. Eine Vergleichsaufnahme mit einem etwas Quecksilber enthaltenden Rohre zeigte, dass sie von Hg-Dampf herrührten, der wohl aus der Pumpe stammte.

Von Luftlinien oder Banden und von den Spectren des zur Erhitzung dienenden Bunsenbrenners war nichts zu sehen, sodass diese bei den definitiven Versuchen ohne Einfluss waren.

Die Bestimmung der Wellenlängen und deren Genauigkeit.

Zur Ermittelung der Wellenlängen wurde folgendes Verfahren angewendet, welches sich als wesentlich genauer erwies, als die zuerst versuchte Ablesung auf einer über den Spectren photographirten, vorher ausgewertheten Scala.

Zunächst wurde auf einer photographischen Platte, nachdem alles eingestellt war, das Funkenspectrum der von Eder und Valenta empfohlenen PbCdZn-Legirung aufgenommen und die Abstände der einzelnen Linien desselben von einer Cd-Linie mit einem Abbe'schen Comparator gemessen. Die Theilung desselben gestattete 0,001 mm abzulesen.

Zur Ausmessung irgend eines anderen Spectrums wurden die Abstände der Linien desselben von irgend einer bekannten Cd-, Zn- oder Hg-Linie ermittelt und danach deren Lage gegenüber den Linien des Eder'schen Vergleichsspectrums bestimmt.

Soll die Wellenlänge λ_x einer unbekannten Linie bestimmt werden, die zwischen zwei bekannten Linien des Vergleichsfunkenspectrums von den Wellenlängen λ_1 und λ_2 liegt, und ist die Einstellung auf λ_1, λ_2 und λ_x entsprechend n_1, n_2 und n_x, so ergiebt sich der gesuchte Werth aus der Interpolationsformel

$$\lambda_x^2 = \frac{n_2 - n_1}{\dfrac{n_x - n_1}{\lambda_2^2} + \dfrac{n_2 - n_x}{\lambda_1^2}}.$$

Eine Discussion dieser Formel zeigt, dass die aus ihr berechneten Werthe λ_x, wenn $\lambda_2 - \lambda_1$ nicht zu gross ist, mindestens auf vier Stellen genau sind.

Dasselbe zeigten Controllversuche, bei denen ich Linien bekannter Wellenlängen in der beschriebenen Weise nach der Formel interpolirte. Für die zwischen den Zn-Linien $\lambda_1 = 481{,}0\,\mu\mu$ und $\lambda_2 = 472{,}12\,\mu\mu$ liegende Cd-Linie $\lambda_x = 480{,}0\,\mu\mu$ ergaben sich z. B. die Einstellungen $n_1 = 14{,}6$, $n_2 = 23{,}7$, $n_x = 15{,}6$. Der nach der Formel berechnete Werth von λ_x war $480{,}01\,\mu\mu$.

Der benutzte Spectralapparat legte die Spectren so auseinander, dass ein Ablesungsfehler von 0,01 mm im grünen Theile derselben (in der Nähe der Wellenlänge 579 $\mu\mu$) einem Fehler in der Bestimmung der Wellenlänge von 0,019 $\mu\mu$, im ultravioletten Theile von 0,006 $\mu\mu$ entsprach.

Die grössten beobachteten Abweichungen der Einstellungen auf schärfere Linien betrugen 0,02 bis 0,03 mm, auf verbreiterte Linien 0,1 mm. Also liegen die grössten Fehler in der Bestimmung der Wellenlänge für schärfere Linien zwischen 0,057 und 0,018 $\mu\mu$, für breitere Linien zwischen 0,19 und 0,06 $\mu\mu$.

Aus dieser Discussion geht hervor: Die in der beschriebenen Weise ermittelten Wellenlängen sind sicher auf vier Stellen genau; da es sich bei meinen Messungen meist um breitere Banden handelt, so genügt diese Genauigkeit vollkommen.

Beobachtungsresultate.

Die Tabellen der sämmtlichen erhaltenen numerischen Werthe für die Wellenlängen sind am Ende der Abhandlung zusammengestellt. Die allgemeinen Resultate sind im Folgenden besprochen.

I. *Cadmium*: Der Dampf erscheint ohne eingeschaltete Funkenstrecke in einem ca. 1,6 cm weiten Rohr grün, in der Nähe des Metalles mit einem Stich ins Röthliche. Beim Einschalten von Funkenstrecken wird er intensiv blau. In verschieden weiten Theilen desselben Entladungsrohres untersucht, hat er im weiteren Theile ein mehr grünes, im engeren ein mehr blaues Aussehen.

Die Aufnahmen wurden, um untereinander vergleichbar zu sein, bei gleichem Druck des Cd-Dampfes mit gleichlanger Expositionszeit von 1 Stunde in allen Fällen aufgenommen.

Das Spectrum (Fig. 3) enthält im Allgemeinen 1. die bekannten Einzellinien (Nr. 4—9 nach Mascart), 2. *zwei aus einer Schaar von feinen Linien bestehenden Banden a und b*, von denen sich *a* von λ 449,4 $\mu\mu$ bis 441,5, *b* von λ 429,9 $\mu\mu$ bis 399,0 erstreckt. Die Intensität der Banden nimmt mit abnehmender Wellenlänge ab. Der Charakter der Spectralerscheinungen als Banden liess sich leider in der Reproduction nicht vollkommen wiedergeben.

Je nach der Art der Erregung treten bald die einen, bald die anderen Linien stärker hervor. Ebenso zeigen sich den Farbenänderungen des Dampfes entsprechende Unterschiede in dem Auftreten wie der Intensität der Banden *a* und *b*, wenn man die Art der Erregung variirt.

1. Die Electroden d_1 und d_2 einer weiten Röhre sind mit der Maschine verbunden, ohne dass eine Funkenstrecke

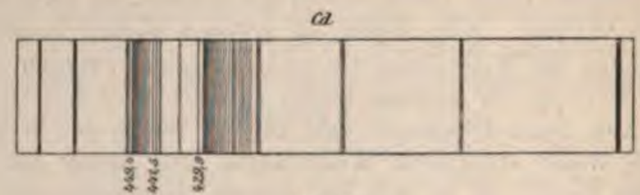


Fig. 3.

eingeschaltet ist. Das photographische Spectrum ist im Ganzen sehr schwach. Die Linien λ 480,0 und λ 467,8 treten ziemlich stark hervor, von den Banden *a* und *b* sind nur Andeutungen wahrzunehmen (vgl. im Einzelnen die Tabelle).

2. Vor der Röhre war eine Funkenstrecke eingeschaltet, die Erregung also stärker. Die meisten Linien treten sehr intensiv hervor, λ 466,2 und λ 441,7 intensiver wie in jedem anderen Falle. Die Bande *a* tritt deutlich, aber noch wenig intensiv, Bande *b* vollkommen scharf und intensiv hervor.

3. Es wurde ohne Funkenstrecke beobachtet, das Rohr jedoch an der Beobachtungsstelle capillar ausgezogen. Das ganze Spectrum, Linien wie Banden treten scharf und intensiv auf. Die unter 2. sehr intensive Linie λ 441,7 ist hier nur angedeutet.

4. Vor die capillar ausgezogene Röhre war eine Funkenstrecke vorgeschaltet. Die Banden treten sehr zurück. Von

den unter 2. und 3. beobachteten Linien treten λ 466,2, λ 451,3, λ 417,4 sehr zurück, während zwei bisher nicht gesehene Linien λ 431,5 und λ 404,5 scharf hervortreten.

5. Wurde eine Leydener Flasche der Röhre parallel geschaltet, so verschwanden die Banden ganz und es traten die bekannten Linien λ 480,0, λ 467,8, λ 441,5 und λ 361,2 scharf hervor.

Bei stärkerer Erregung verschwinden also die Banden, während die Linien hervortreten.

Von den Tabellen enthält Tabelle I eine Zusammenstellung des gesammten, in den einzelnen Fällen gefundenen Beobachtungsmaterials, nebst den für die einzelnen Linien der Banden ermittelten Wellenlängen. Tabelle Ia gibt eine Uebersicht über das Verhalten der wichtigsten Linien des Cd-Spectrums den verschiedenen Arten der Erregung gegenüber.

Von *Verbindungen des Cadmiums* wurde das Bromid und das Jodid untersucht.

Bromcadmiumdampf erscheint, wenn man anfängt, die Röhre zu erhitzen, grünweiss. Sehr bald aber wird die Verbindung zerlegt und die dem Cd-Metall zukommende Farbe tritt auf. Mit dem Auge beobachtet man im ersten Falle ein continuirliches Spectrum mit viel grün und blau und wenig roth. Auf der photographischen Platte war trotz der Verlängerung der Exposition bis zu einer Stunde nichts zu erhalten, da sich die Rohrwand sehr schnell mit den Zersetzungsproducten des Dampfes beschlug.

Der Jodcadmiumdampf erscheint hellweiss mit einem Stich ins Blaue. Im Spectralapparat beobachtet man ein continuirliches Spectrum in Roth und Gelbgrün (intensiv bis 510,7, schwach bis 470 $\mu\mu$).

Im Roth tritt aber bei 632—620 $\mu\mu$ ein dunkler Streifen auf, im Gelb ein schwaches Minimum im continuirlichen Spectrum. Photographisch konnte auch in diesem Falle das Spectrum nicht aufgenommen werden, da auch das Jodcadmium sehr bald zerfällt und das Metallspectrum auftritt.

II. *Zink:* Ohne eingeschaltete Funkenstrecke ist der Dampf in einem ca. 1,3 cm weiten Rohr roth, mit solcher blau. Er leuchtet um so tiefer blau, je grösser die Funkenstrecke ist.

Eine Verengerung der Röhre wirkt in demselben Sinne, wie eine eingeschaltete Funkenstrecke.

Photographisch wurde das in Fig. 4 wiedergegebene Spectrum erhalten. Es besteht aus 1. dem im Funkenspectrum des Zn bekannten Triplet λ 481,0, λ 472,2, λ 464,8 $\mu\mu$, 2. einer bei allen Erregungsarten sehr schwachen Bande b, die ihr Maximum ungefähr bei 446 $\mu\mu$ hat. Sie war zu schwach, als dass sich ihre Wellenlängen genau hätten messen lassen, 3. einer breiteren intensiven, aus einer Schaar von Einzellinien bestehenden dreifachen Bande a mit drei Maximis, einem bei 430,2, dem zweiten bei 426,0 $\mu\mu$, dem dritten bei 424,0. Von diesen Maximis aus nimmt die Intensität der Banden nach der brechbareren Seite des Spectrums ab, und der Abstand der einzelnen Linien wird grösser. Die Linien scheinen sich zu Triplets zusammenzuordnen. Eine regelmässige numerische

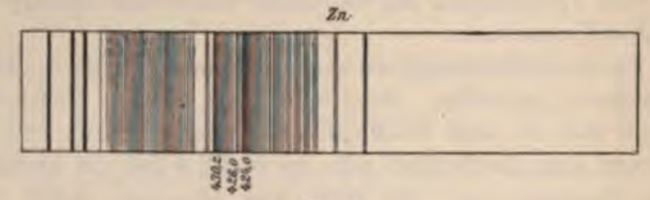


Fig. 4.

Beziehung zwischen ihren Wellenlängen wurde vergebens gesucht.

Das Zn-Spectrum wurde unter fünf verschiedenen Bedingungen photographirt und dabei folgende Resultate erhalten.

1. Ohne Funkenstrecke in weitem Rohre. Das Zinktriplet ist ziemlich intensiv. Die Bande b ist überhaupt nicht zu sehen, von der zweiten Bande ist nur der an das Maximum 424,5 sich anlehnende Theil durchaus scharf und den Messungen zugänglich, während von den beiden übrigen Theilen nur die Maxima so scharf hervortreten, dass sie mit dem Comparator gemessen werden können.

2. Ist bei weiter Röhre eine grosse Funkenstrecke eingeschaltet, so ist das ganze Spectrum intensiver. Die erste Bande b ist immer noch schwach, die zweite a durchgehend scharf und intensiv. Auffallend scharf treten in der letzteren die Linien λ 425,9 und 425,5 hervor.

3. Ist die Röhre capillar ausgezogen und keine Funkenstrecke eingeschaltet, so ist das Spectrum dasselbe wie bei 2.

4. Vor die capillar ausgezogene Röhre wird eine Funkenstrecke geschaltet. Das Zinktriplet wird noch intensiver, die erste Bande *b* ist verschwunden. Der erste Theil der zweiten Bande ist sehr schwach, der zweite Theil nicht so ausgedehnt wie sonst. Die einzelnen Linien der Bande sind viel schwächer.

5. Parallel zu der Röhre wird eine Leydener Flasche geschaltet. Die Banden verschwinden ganz. Ausser dem sehr intensiven Triplet ist nur eine Spur der Linie 436,0 zu sehen.

Aufnahmen mit orthochromatischen Platten zeigten nichts Anderes, als die auf gewöhnlichen Platten.

Die Resultate für das Zink sind in Tabelle II und IIa in derselben Weise zusammengestellt, wie die für das Cadmium in Tabelle I und Ia.

Die oben beschriebenen Bandenspectren sind dem Dampf von Cadmium oder Zink zugeschrieben worden. Es könnte die Vermuthung auftauchen, dass sie vielleicht von Cadmium- und Zinkoxyd herrührten, die aus den im Rohr noch vorhanden Spuren von Luft und den Metalldämpfen entstanden wären. Das ist an sich schon unwahrscheinlich, da die Bandenspectren gerade bei Gegenwart von viel Metalldampf auftreten. Um aber ganz sicher zu sein, dass der Sauerstoff keine Rolle spielt, wurde einmal die Röhre mehrere Male ausgepumpt und mit Wasserstoff gefüllt und dann zwei Stunden exponirt. Bei einem anderen Versuche wurde die Röhre ausgepumpt und dann fünf Minuten exponirt, von neuem mit Wasserstoff gefüllt, ausgepumpt und wieder exponirt u. s. f. Die beobachteten Spectren waren in beiden Fällen ganz dieselben wie bei den früheren Versuchen, sodass sie wohl sicher dem Metalldampf selbst zuzuschreiben sind.

Von den *Verbindungen des Zinks* wurde das Chlorid untersucht. Auch hier tritt sehr schnell eine Zersetzung ein, welche photographische Aufnahmen unmöglich macht. Der Dampf leuchtet hellweiss, das Spectrum ist continuirlich, schwach im Roth und Gelb, sehr hell im Grün, ziemlich hell im Blau. Beim Einschalten von Funkenstrecken treten die zuerst schwachen Zn-Linien intensiv hervor.

III. *Verbindungen des Quecksilbers.* Von Quecksilberverbindungen wurden HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, Hg_2Br sowie HgS untersucht.

HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$ und HgCl zeigen direkt mit dem Auge beobachtet Banden im Grün und Blau, die dem Maximum der unten beschriebenen, photographisch ermittelten entsprechen. Dieselben wurden früher bereits von Peirce[1]) ohne Angabe der Wellenlängen beschrieben, welcher nur mittheilt, dass die Bromidbande ungefähr in der Mitte zwischen der Jodid- und Chloridbande gelegen sei. Im Ultravioletten besitzen HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$ ziemlich ausgedehnte, zum Theil sehr charakteristische linienreiche Banden. Wie im sichtbaren Spectrum, liegt auch hier das Maximum der Bromidbande

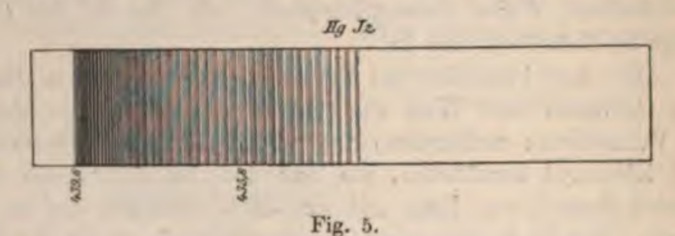


Fig. 5.

ungefähr in der Mitte zwischen denen der Jodid- und Chloridbande.

Die grünen, blauen und ultravioletten Theile der Spectren wurden gesondert aufgenommen, die ersteren mit orthochromatischen, die beiden letzteren mit gewöhnlichen Platten.

Für die Aufnahmen im Ultraviolett wurde die oben beschriebene Anordnung benutzt, d. h. im Spectralapparate lauter diaktinische optische Systeme aus Quarz und Flussspath, für die Entladungsröhre die in Fig. 2 dargestellte Form mit Quarzfenster angewendet.

Quecksilberjodid. Das sichtbare Spectrum ist in Fig. 5 dargestellt, eine sehr ausgedehnte Bande, welche ziemlich scharf abgeschnitten mit ihrem Maximum etwa bei 439,6 beginnt und an Intensität stetig nach dem Violett hin abnimmt. Der erste Theil erscheint bei der verwendeten Dispersion con-

1) B. O. Peirce, Wied. Ann. **6**. p. 597. 1879.

tinuirlich. Von λ 434 μμ ab löst sich das continuirliche Spectrum in einzelne sehr regelmässig vertheilte, linienförmige Maxima auf, deren Intensität nach dem Violett hin in demselben Maasse kleiner wird, als sich ihre Abstände voneinander vergrössern.

Wurde keine Funkenstrecke eingeschaltet, so war nur eine Hg-Linie 435,8 und auch diese nicht bei allen Aufnahmen sicher zu beobachten.

Je grösser dagegen die eingeschaltete Funkenstrecke wurde, destomehr Hg-Linien traten hervor.

Im Ultravioletten zeigte HgJ_2 eine linienreiche, aber wenig charakteristische Bande *c* zwischen λ 313,1 und λ 266,7 μμ. Die einzelnen Linien derselben sind schärfer, wie die der sichtbaren Bande.

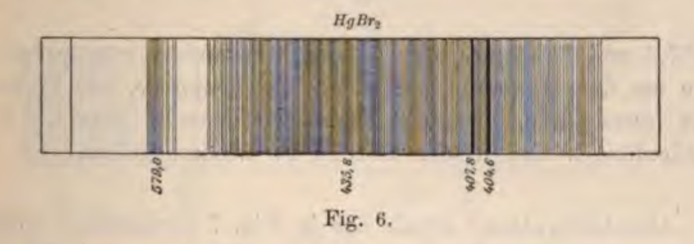


Fig. 6.

Die Wellenlängen des ganzen beobachteten Spectrums sind in der Tabelle III angeführt.

Quecksilberbromid, Fig. 6, zeigt eine sehr ausgedehnte Bande, welche mit einem ersten schmalen Maximum bei 506,2 etwa beginnt, dann ein ziemlich breites Maximum und schliesslich wieder bei der Hg-Linie 455,8 etwa ein ausgedehntes Maximum zeigt, ehe es ganz allmählich nach dem violetten Ende hin abklingt. Die Bande setzt sich zusammen aus einer Schaar periodisch wiederkehrender Linienpaare, deren Schwingungszahlen ungefähr in arithmetischer Progression fortschreiten. Ihre Intensität ist auch bei sehr lange fortgesetzter Exposition nicht sehr gross, sodass die Wellenlängen meist nur annähernd bestimmt werden konnten. Die in der Tabelle angegebenen Wellenlängen wurden an einer 4 Stunden exponirten Platte gemessen.

In allen Fällen der Erregung treten die Quecksilberlinien auf. Ohne Funkenstrecke die Linien λ 570,0, 576,8, 546,0, 435,8, 407,8, 404,6 μμ. Mit Funkenstrecke kommen die Linien λ 435,8, 434,7, 433,5 μμ hinzu und zwar um so intensiver, je grösser die Funkenstrecke ist.

Im Ultravioletten wurde das in Fig. 6a wiedergegebene sehr charakteristische und linienreiche Bandenspectrum zwischen



Fig. 6a.

λ 297,2 und 256,2 μμ aufgenommen. Besonders ausgeprägt ist eine um das Maximum bei λ 271,8 μμ gruppirte, aus breiten, weit auseinanderliegenden Linien bestehende Bande. Die Wellenlängen sind in der Tabelle IV wiedergegeben.

Quecksilberchlorid ergab das in Fig. 7 dargestellte ausgedehnte, cannellirte Bandenspectrum. Mit einem bei der an-



Fig. 7.

gewandten Dispersion continuirlich erscheinenden Maximum beginnt die Bande bei λ 566,3 μμ, zeigt dann ein breites Minimum um λ 536, steigt allmählich zu einem bei der Hg-Linie λ 435,8 etwa erreichten Maximum an, um schliesslich ganz allmählich nach dem Violett hin abzuklingen.

Die Cannellirung zeigt stellenweise, z. B. zwischen den Hg-Linien λ 435,8 und 404,6 μμ, grosse, paarweise wieder-

kehrende Regelmässigkeiten, an anderen Stellen ist eine solche durchaus nicht zu erkennen.

Wurde eine Funkenstrecke eingeschaltet, so traten ausser λ 435,8 und λ 404,6 $\mu\mu$ noch weitere Quecksilberlinien auf, umsomehr, je grösser die Funkenstrecke war.

Das ultraviolette Spectrum des $HgCl_2$ ist das in Fig. 7a wiedergegebene.

Vor allem fällt auf eine sehr charakteristische, zwischen 259 und 249 $\mu\mu$ liegende Bande, die aus einer Reihe von linienartigen Einzelbanden zusammengesetzt ist. Jede einzelne dieser linienförmigen Banden ist dadurch charakterisirt, dass sie mit einem scharf abgeschnittenen Maximum auf der weniger brechbaren Seite beginnt und nach dem brechbareren Ende hin stetig und unscharf abklingt.

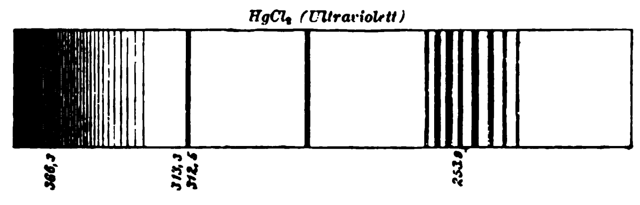


Fig. 7a.

Die sämmtlichen ermittelten Wellenlängen sind in Tabelle V angegeben.

Es zeigt sich zwischen den Spectren des *Quecksilberjodids, Bromids* und *Chlorids* insofern eine gewisse *Aehnlichkeit,* als sie alle aus einzelnen ziemlich ausgedehnten von vielen Maximis und Minimis gebildeten Bandencomplexen bestehen, deren Maxima nach dem Roth hin gelegen sind. Beim Bromid und Chlorid ist der stetige Intensitätsabfall von dem Maximum aus nach dem Violett hin durch je ein ausgedehntes Minimum unterbrochen, welches aber beim Jodid nicht vorhanden ist.

Beim Bromid treten die Hg-Linien in allen Fällen auf, d. h. es ist die am wenigsten stabile von den Halogenverbindungen des Quecksilbers. Das Jodid dagegen ist am stabilsten, da die Hg-Linien erst bei grösseren Funkenstrecken, d. h. bei Steigerung der Energie der Erregung auftreten.

Hg_2Cl_2 ergab dasselbe Spectrum wie $HgCl_2$. Eine Mischung von Quecksilberchlorid und -jodid im Verhältniss ihrer Moleculargewichte ergab die Spectra beider übereinander.

Zinnober HgS gab keine Resultate. Er wird sofort zersetzt und schwärzt die Wand des Entladungsrohres.

IV. *Bleichlorid.* $PbCl_2$ leuchtet hellgrünblau und zeigt direct im Spectralapparat beobachtet von λ 575—480 $\mu\mu$ ein Streifenspectrum. Besonders beim Einschalten von Funkenstrecken tritt eine sehr helle Linie λ 438 $\mu\mu$ auf. Auf der photographischen Platte wurden nach zweistündiger und längerer Belichtung nur Bleilinien erhalten und die Andeutung einer Bande im Violetten.

Aufnahmen mit orthochromatischen Platten hatten keinen besseren Erfolg.

Tabellen.

Die sämmtlichen Beobachtungsresultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In der Columne Figur steht die Nummer der entsprechenden Figur der Tafel, in der Columne Farbe der Spectralbezirk, in der Columne Wellenlänge stehen die für die sämmtlichen beobachteten Linien und Banden ermittelten Wellenlängen in 10^{-6} Millimeter ($\mu\mu$). In den Columnen 1—5 der Tabellen I, Ia und II, IIa die Aenderungen, welche die einzelnen Linien und Banden bei den oben unter 1—5 beschriebenen, verschiedenen Arten der Erregung erfahren.

Abkürzungen.

Anf. = Anfang der Bande; con. Bande = continuirliche Bande; int. = intensiv; Li. = Linie; n. Sp. = nur eine Spur; sch. = scharf; schw. = schwach; s. = sehr; unsch. = unscharf; verb. = verbreitert; ziem. int. = ziemlich intensiv.

Tabelle I.

Cadmium.

Fig.	Farbe	Wellenlänge	1	2	3	4	5
3		480,0	Cd Li. 5	Cd Li. 5	Cd Li. 5	Cd Li. 5	Cd Li. 5
	Bl	467,8	,, ,, 6	,, ,, 6	,, ,, 6	,, ,, 6	,, ,, 6
		466,25	fehlt	scharf	n. Sp	schw.	fehlt
		451,3	n. Sp	s. verb. Li	s. verb. Li	s. verb. Li	,,
		449,4—446,0	s. schw.	con. Bande	con. Bande		,,
		446,05	fehlt				,,
		445,46	,,				,,
		445,08	,,	ziem. int.	int.	4)	,,
	I	444,50	,,				,,
		442,46	,,				,,
		441,7	,,	s. int.	schw.		,,
		441,5	n. Sp. Cd 7	s. int.	s. schw.	Cd 7	s. sch.
		436,06	fehlt	schw.	s. schw.	s. int.	fehlt
		431,47	n. Sp	int.	int.	schw.	,,
		430,88					
		429,95	s. schw.	Anf. s. int.	Anf. s. int.	Anf.	,,
		429,03	1) fehlt				,,
		428,55	,,				,,
		428,39	,,				,,
		428,12	,,				,,
		427,82	,,				,,
		427,38	,,	int.	int. 3)	s. schw.	,,
		427,10	,,				,,
		426,67	,,				,,
		426,29	,,				,,
	V	425,79	,,				,,
		425,36	,,				,,
		424.77	,,				,,
		423,7—422,5	,,	2)	2)	fehlt	,,
		422,05	,,	s. schw.		,,	,,
		420,65	,,	u. verb.	s. unsch.	,,	,,
		419,75	,,			,,	,,
		417,45	,,	int.	int.	schw.	,,
		413,0	,,			fehlt	
		404,48	,,	s. unsch.	s. unsch.	s. schw.	
		405,0	,,	u. verb.	u. verbr.	fehlt	
		399,3	,,			,,	
	UV	361,2	unsch.	unsch.	unsch.	unsch.	unsch.

1) Sehr schwach und eine Spur der ersten drei einzelnen Linien, doch können dieselben nicht gemessen werden.

2) Die Bande erstreckt sich schwach weiter nach dem Ultraviolett.

3) Intensiver als im zweiten Falle.

4) Dieselbe Bande aber zu schwach zum Messen.

Tabelle Ia.

Uebersicht über das Auftreten der wichtigsten Cd-Linien.

λ	1	2	3	4	5
441,7	fehlt	sehr intensiv	sehr schwach	sehr schwach	fehlt
441,5	nur eine Spur	sehr intensiv	schwach	intensiv	sehr scharf und intensiv
436,05	fehlt	schwach	sehr schwach	sehr intensiv	fehlt
431,5	nur eine Spur	intensiv	intensiv	schwach	fehlt
417,45	fehlt	intensiv	intensiv	schwach	fehlt
404,5	fehlt	eine Spur	fehlt	sehr scharf und intensiv	fehlt

Tabelle II.

Zink.

Fig.	Farbe	Wellenlänge	1	2	3	4	5
4	Bl	481,0	Zn Li. [1])	Zn Li. [1])	Zn Li. [1])	Zn Li. [1])	Zn Li. [1])
		472,2	" "	" "	" "	" "	" "
		467,8	" "	" "	" "	" "	" "
	V	463,0	ganz schw.	ganz schw.	schw.	fehlt	fehlt
		436,0	fehlt	scharf	scharf	s. schw.	n. Sp
		432,7	"	fehlt		fehlt	fehlt
		430,34	scharf	Anf. Band	Anf.	"	"
		430,21	[2]) fehlt	Kante		ziem. int.	"
				[3])	[3])		"
		.					"
		429,08	"			fehlt	"
		428,81	"			"	"
		428,52	"			"	"
		428,23	"			"	"
		427,91	"	[4])	[4])	"	"
		427,57	"			"	"
		427,11	"			"	"
		426,84	"			"	"
		426,43	"			"	"
		425,98	s. schw.	s. scharf	s. scharf	s. scharf	"
		425,52					"
		425,07				fehlt	"
		424,77				"	"

1) Zn Li. = Linie des Funkenspectrums.

2) Die Bande ist viel zu schwach zum Messen.

3) Continuirliche Bande, wahrscheinlich drei Linien, die nicht getrennt werden, weil die Dispersion zu klein ist.

4) Diese Linien sind sehr scharf und treten zu Gruppen von je dreien zusammen.

g.	Farbe	Wellenlänge	1	2	3	4	5
		424,08	ziem. int.	s. int.			fehlt
				1)	1)		"
		423,14					"
		422,82					"
		421,43					"
		422,24		Paare von Linien	Paare von Linien	Paare von Linien	"
		421,79					"
		421,43					"
		420,92					"
		420,39					"
		420,00					"
		419,38					"
		418,79	fehlt				"
		418,50	"				"
		418,19	"				"
	V	417,82	"				"
		417,41	"				"
		417,15	"	2)	2)	schw.	"
		416,75	"				"
		416,61	"			"	"
		416,04	"			"	"
		415,86	"	s. verb.	s. verb.	"	"
		415,5	"	u. unsch.	u. unsch.	"	"
		415,1	"	"	"	"	"
		414,2	"	"	"	"	"
		413,7	"	"	"	"	"
		413,1	"	"	"	"	"
		412,4	"	"	"	"	"
		412,0	"	"	"	"	"
		411,3	"	"	"	"	"
		407,6	"	"	"	"	"
		404,7	"	"	"	"	"
	UV	398,6	"	"	"	"	"

Tabelle IIa.

Uebersicht über das Auftreten der wichtigsten Zn-Linien.

	1	2	3	4	5
463,0	ganz schwach	ganz schwach	schwach	fehlt	fehlt
436,0	fehlt	scharf und intensiv	schwächer	sehr schwach	nur eine Spur
425.98	sehr schwach	sehr intensiv	schwächer	n. schwächer	fehlt
425,52	sehr schwach	sehr intensiv	schwächer	n. schwächer	fehlt

1) Sehr intensive continuirliche Bande bis zu 423,4. Wahrscheinlich zwei Paare Linien.

2) Diese Wellenlängen sind die beiden Kanten von sehr verbreiterten Linien.

Tabelle III.

Quecksilberjodid. HgJ_2. Fig. 5.

Farbe	Wellenlänge		Farbe	Wellenlänge	
	439,6	1)		408,25	
J	435,8	2)		407,69	
	434,61			405,59	
	434,05		V	405,08	
	433,66			401,0	
	432,69			399,3	
	431,74			398,9	
	430,74			397,0	5)
	429,77			395,9	
	428,85			394,3	
	427,64			390,4	
	426,80	3)		366,3	6)
	425,75			313,1	7)
V	424,74			312,5	
	422,87			309,0	
	421,73		UV	308,2	
	420,64			306,8	
	419,55			305,6	8)
	415,21			304,7	
	414,77			303,5	
	414,28			269,14	
	413,4			267,7	9)
	411,2	4)		266,7	
	409,7			253,87	

Tabelle IV.

Quecksilberbromid. $HgBr_2$. Fig. 6 und 6a.

Farbe	Wellenlänge		Farbe	Wellenlänge	
	579,0	10)	Gr	495,81	
	576,9	11)		486,58	
Gr	546,0	12)		485,12	
	506,2—498,8	13)	Bl	483,55	14)
	498,71			482,22	
	497,15			480,30	

1) Kante der Bande unscharf. 2) Hg-Linie. 3) Scharfe einzelne Linien. Die Intensität wird kleiner gegen das Ultraviolett hin. 4) Ungefähr die Mitte intensiver Banden. Curve der Intensität ⌒. 5) Diese Linien sind sehr breit und die Messungen sind das Mittel der Messungen der beiden Kanten. 6) Hg-Linie. 7) Verbreiterte Linie (Hg). 8) Die Mitte ziemlich breiter Banden. 9) Drei sehr schwache verbreiterte Linien. 10) Hg-Linie. 11) Hg-Linie. 12) Hg-Linie. 13) Kante der Bande nicht scharf. Einzelne Linien sind nicht zu messen. 14) Linienpaare.

Farbe	Wellenlänge		Farbe	Wellenlänge	
Bl	476,09	1)	UV	366,8	7)
	474,82			313,1	8)
	473,39			312,5	9)
	471,99			309,9	10)
	470,39			308,2—308,4	11)
	469,09			297,27	
	467,62			292,63	
	466,51			291,79	
	465,01			291,04	
	463,93			290,28	
	462,34			289,47	
	461,27			288,73	
	459,3	2)		287,92	
	456,7			285,70	
J	453,9			285,05	
	451,2			284,40	
	448,5			283,67	
	447,1			282,96	
	446,2			282,14	
	443,9			281,54	
	442,5			279,52	
	441,3			279,00	
	435,8	3)			12)
	434,7	4)		271,8	13)
	434,0			265,3	14)
	431,2			265,0	
	428,9			264,1	
V	424,8			262,8	
	422,5			261,4	
	417,8			260,5	
	414,7			259,0	
	413,0			257,7	
	410,6			256,2	
	407,5			253,87	
	407,8	5)		252,86	
	404,6	6)			

Tabelle V.

Quecksilberchlorid. $HgCl_2$. 7 und 7a.

Farbe	Wellenlänge		Farbe	Wellenlänge	
Gr	566,3	15)	Gr	547,84	16)
	558,56			546,0	
	549,55			544,43	

1) Linienpaare. 2) Die Mitten von sehr breiten Linien. 3) Hg-Linie. 4) Hier ist die Bande sehr schwach und unscharf. Die Wellenlängen entsprechen dem Maximum der Intensität. 5) Hg-Linie. 6) Hg-Linie. 7) Hg-Linie. 8) Hg-Linie. 9) Hg-Linie. 10) Schwach. 11) Bande. Int. ◡. 12) Bande sehr schwach. 13) Stelle der min. Intensität. 14) Die Mitten von Banden, deren Kanten nicht scharf sind. 15) Kante der Banden intensiv, unscharf. 3) Hg-Linie.

Farbe	Wellenlänge		Farbe	Wellenlänge	
	542,69			424,76	
	540,03			422,87	
		[1]		421,13	
	533,50	[2]		419,44	
	531,96			417,84	
	529,45			416,84	[8]
	527,14			414,84	
Gr	524,87			413,18	
	522,57		V	411,51	
	515,59			410,41	
	513,43	[3]		409,20	
	511,07			407,8	[9]
	509,11			404,6	[10]
	507,4—504,8	[4]		400,3	
		[5]		397,0	
	484,42			396,9	
	480,30				[11]
	476,09			366,3	[12]
	472,79			313,1	[13]
	468,07			312,5	[14]
Bl	496,0			281,6	
	467,2			279,2	[15]
	464,9			274,6	
	464,5			258,90	
	460,8			258,1	[16]
	457,4			257,66	
	451,3	[6]	UV	256,3	[17]
	455,1			255,85	
	448,6			254,7	[18]
	446,0			254,16	
	442,7			253,3	[19]
V	441,2			252,14	
	439,2			251,4	
	437,8			249,94	
	435,8			249,2	
	426,18	[7]			

1) Sehr schwache Bande. 2) Sehr scharf. 3) Schwach und unscharf 4) Continuirliche Bande. 5) Sehr schwache Bande. 6) Wie in $HgBr_2$, sehr unscharf und verbreitert, die Wellenlängen sind die Stellen der max. Intensität. 7) Hg-Linie. 8) Sehr schöne canellirte Bande. Die Kanten sind ziemlich scharf. 9) Hg-Linie. 10) Hg-Linie. 11) Sehr schwache Bande. 12) Hg-Linie. 13) Hg-Linie sehr schwach. 14) Hg-Linie sehr schwach. 15) Unscharf. 16) Die Kanten schmaler Banden. 17) Die erste Kante ist scharf. 18) Die Intensität wird kleiner. 19) Die zweite Kante ist s. unscharf. Besteht aus zwei Linien 254,12, 253,87.

Resultate.

1. Zink und Cadmium zeigen unter bestimmten Versuchsbedingungen, wenn die Erregung eine mittlere ist, mehrere Emissionsbanden. Dieselben bestehen aus einzelnen vom weniger brechbaren zum brechbareren Ende an Intensität abnehmenden Linien. Bei sehr starker Erregung verschwinden dieselben.

2. Die Halogenverbindungen des Quecksilbers zeigen sowohl im sichtbaren wie im ultravioletten Theil ein Bandenspectrum; die Banden selbst bestehen in manchen Fällen aus paarweise angeordneten Linien. Durchgreifende numerische Beziehungen haben sich nicht aufstellen lassen.

3. In Tabellen und Zeichnungen sind die erhaltenen Versuchsergebnisse niedergelegt.

Es drängt mich, Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann, auf dessen Veranlassung ich die obige Untersuchung ausgeführt habe, für seine Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso den Hrn. Privatdocenten Dr. H. Th. Simon und Dr. G. C. Schmidt, welche mir auf das Liebenswürdigste vielfach zur Seite standen.

Erlangen, Physik. Institut, Juli 1896.

(Eingegangen 15. Mai 1897.)

4. *Ueber wechselseitige Diffusion von Electrolyten in verdünnten wässerigen Lösungen, insbesondere über Diffusion gegen das Concentrationsgefälle; von U. Behn.*

Auf Grund der van't Hoff'schen Anschauungen über die Natur der Lösungen hat Hr. Nernst[1]) eine Theorie der Hydrodiffusion entwickelt, die einen Einblick in die Mechanik derselben eröffnete und die sich in dem vorhandenen Zahlenmaterial von Diffussionsbeobachtungen, soweit es sich bei den Fehlern dieser und den vereinfachenden Annahmen der Theorie erwarten liess, aufs beste bestätigte. Jedoch waren die Betrachtungen zunächst beschränkt auf eine einzige Lösung. Hr. Planck[2]) zeigte dann, wie man beim Vorhandensein einer gemeinschaftlichen Grenzfläche[3]), also für den Fall zweier Lösungen von beliebig vielen binären Electrolyten vorzugehen habe. Dadurch wurde es möglich, die Theorie an Versuchen zu prüfen, bei denen zwei Electrolyte wechselseitig diffundiren; während vorher nur die Diffusion in das reine Lösungsmittel durch Vergleich mit den von der Theorie geforderten Werthen Interesse erregte und, von vereinzelten Versuchen abgesehen, in der That auch allein Gegenstand von Beobachtungen gewesen war. Es boten sich nun hier verschiedene Probleme, die rechnerisch verfolgt werden konnten, unter denen eins den praktischen Schwierigkeiten, die aus der grossen Langsamkeit der Hydrodiffusionsvorgänge erwachsen, am ehesten zu entgehen schien.

Es war das die Frage nach dem Verhältniss der gleichzeitig durch die Grenzschicht diffundirenden Mengen von Ionen, wenn zwei homogene verdünnte Lösungen von je einem oder mehreren binären Electrolyten aneinander grenzen. Um die

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 613. 1888; **4.** p. 129. 1889; vgl. auch L. Planck, Wied. Ann. **39.** p. 161. 1890.

2) M. Planck, Wied. Ann. **40.** p. 561. 1890.

3) Die äusseren Grenzen der Lösungen kommen, wenn diese nur hinreichend gross gewählt sind nicht in Betracht.

beiden Lösungen während des Versuchs annähernd homogen zu erhalten, musste ihre gemeinschaftliche Grenzfläche klein sein gegen ihre Querschnitte und ihre Volumina und die Versuche durften nur solange dauern, als man noch von einer bestimmten Grenzschicht sprechen konnte, d. h. solange das Concentrationsgefälle beschränkt blieb auf eine Schicht, die klein war gegen die sonstigen Dimensionen der Lösungen und solange es zulässig war, die diffundirten Mengen gegen die ursprünglich in den Lösungen vorhandenen zu vernachlässigen. Jedoch wurde der Analyse wegen diese Grenze erst bei mehreren Procent gezogen und es betrug die Versuchsdauer bei den Dimensionen der verwendeten Diffusionsgefässe immerhin 1—2 Wochen.

Es sei gleich vorweggenommen, dass die Versuchsresultate mit den von der Theorie geforderten quantitativ schlecht übereinstimmen und zwar wahrscheinlich deshalb, weil es nicht gelang, Strömungen hinreichend zu beseitigen.

Nehmen wir an, dass die beiden Lösungen sich gar nicht durch Diffusion, sondern nur durch Strömungen mischten, so müsste bei gleicher Concentration beider das Verhältniss der durch die Grenzschicht gewanderten Mengen offenbar stets 1 betragen. Wirken Strömungen also neben der Diffusion, so werden erstere die Verhältnisszahl der 1 immer nähern.

Dies zeigen nun auch einige Resultate über Diffusion zweier gleichconcentrirter Lösungen ineinander, die nur kurz erwähnt werden sollen. Dann sei es mir erlaubt, Versuche mitzutheilen, bei denen schon die qualitative Uebereinstimmung mit der Theorie Interesse zu verdienen scheint, weil sie in einem bestimmten Fall die Theorie bestätigen, in dem diese Diffusion gegen das Concentrationsgefälle vorausgesagt hat.

Der Weg, den Hr. Planck[1]) eingeschlagen hat, um das Verhältniss der gleichzeitig durch die Grenzfläche wandernden Ionen zu berechnen, möge hier nur kurz skizzirt werden.

Die Anzahl der durch die Grenzschicht[2]) gehenden Kationen einer bestimmten Art ist

1) Planck, Wied. Ann. **40.** p. 561 ff.

2) Um einen Sprung in den Concentrationen zu vermeiden, wird eine Grenz*schicht* von sehr geringer Dicke angenommen.

Anzahl = Beweglichkeit × Kraft × Zeit × Concentration × Fläche

$$\mathfrak{A}' = -u'\left(\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \frac{R\vartheta}{c'}\cdot\frac{\partial c'}{\partial x}\right)dt.c'.dydz,$$

wo bedeuten: u' Beweglichkeit der Kationen erster Art (ebenso v', v'' etc. für die Anionen), c' ihre Anzahl in der Volumeneinheit[1]), (ebenso $\bar{c}'$, $\bar{c}''$ für die Anionen) ε die Ladung eines Ions, φ das electrostatische Potential, R den osmotischen Druck bei der Partialconcentration 1 und der Temperatur 0, ϑ die absolute Temperatur und t die Zeit. Nun hat man sogleich in $\mathfrak{A}' : \mathfrak{A}'' : \ldots$ die gesuchten Verhältnisse; jedoch kennen wir $\partial\varphi/\partial x$ noch nicht. Nach Ablauf von a priori möglichen, aber sehr labilen Zuständen werden die Differentialquotienten der Concentrationen nach der Zeit klein gegen die räumlichen. Die hierdurch ermöglichten Vereinfachungen führen zu der Gleichung

$$(8)[2]) \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{(c_2 - c_1)R\vartheta\log\xi}{\varepsilon[x(c_2 - c_1) + c_1\delta]\log\frac{c_2}{c_1}},$$

worin die c ohne oberen Index die Gesammtconcentrationen der Lösungen, die Hülfsgrösse

$$\xi = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^{\frac{(A-B)\delta}{2(c_2-c_1)R\vartheta}},$$

δ Dicke der Grenzschicht, A und B Integrationsconstanten sind (vgl. l. c.); und zur Berechnung von ξ ergiebt sich (l. c. p. 566, 567)

$$(13) \qquad \frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log\frac{c_2}{c_1} - \log\xi}{\log\frac{c_2}{c_1} + \log\xi}\cdot\frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}$$

wo

$$U_1 = u_1' c_1' + u_1'' c_1'' + \ldots$$
$$V_1 = v_1' \bar{c}_1' + v'' \bar{c}'' + \ldots$$

Setzt man nun (8) in die Gleichung für $\mathfrak{A}'$ ein, so erhält man

$$A' = \frac{\mathfrak{A}'}{-u'dydzdt} = \frac{c'(c_2 - c_1)R\vartheta\log\xi}{[x(c_2 - c_1) + c_1\delta]\log\frac{c_2}{c_1}} + R\vartheta\frac{\partial c'}{\partial x};$$

1) Als Volumeneinheit ist bei den späteren Zahlenangaben statt des cm^3 das Liter gewählt. Dadurch wird nichts in den Gleichungen geändert; man hat aber so die Concentrationen direct auf Normallösungen bezogen.

2) Die Numerirung ist die l. c. von Hrn. Planck gebrauchte.

Diese in Bezug auf c' lineare Differentialgleichung zwischen den Variablen c' und x, integrirt, giebt

$$c' = \frac{A'}{R\vartheta} \cdot \frac{x(c_2 - c_1)\log\frac{c_2}{c_1} + c_1 \log\frac{c_2}{c_1}\delta}{(c_2 - c_1)\left(\log\xi + \log\frac{c_2}{c_1}\right)}$$

$$+ \left\{(c_2 - c_1)\log\frac{c_2}{c_1}\cdot x + c_1\log\frac{c_2}{c_1}\delta\right\}^{-\frac{\log\xi}{\log\frac{c_2}{c_1}}} . \text{const.}$$

und wenn man die Integrationsconstante eliminirt unter Berücksichtigung, dass für

$$x = 0 \quad c' = c_1' \text{ und für } x = \delta \quad c' = c_2'$$

ist, so erhält man

$$A' = \left\{ R\vartheta \frac{c_2 - c_1}{c_2\xi - c_1} \left[\frac{\log\xi + \log\frac{c_2}{c_1}}{\delta\log\frac{c_2}{c_1}}\right] (c_2'\xi - c_1') \right\}$$

und wenn man die entsprechenden A'' etc. bildet und durch $- u'\, dy\, dz\, dt$ dividirt, so erhält man in

$$\mathfrak{A}' : \mathfrak{A}'' : \ldots = (c_1' - c_2'\xi)u' : (c_1'' - c_2''\xi)u'' : \ldots$$

die gesuchten Verhältnisse; und hierin sind die $\mathfrak{A}'$, $\mathfrak{A}''$,... einzeln von gleichem Vorzeichen wie die entsprechenden Glieder der Proportion. Was experimentell auf dem eingeschlagenen Wege bestimmt werden kann, sind eben auch nur Verhältnisse von diffundirten Ionenmengen. Um absolute Diffusionscoefficienten zu erhalten, müssten wir δ kennen.

Versuchsanordnung.

Die für die Versuche verwandten Diffusionsgefässe hatten alle annähernd gleiche Form und gleiche Dimensionen; sie waren folgendermaassen hergestellt: Von einer $^3/_4$ l-Flasche B (vgl. Fig 1 auf folgender Seite) mit Tubus am Boden wurde der Hals abgesprengt und die so entstandene ringförmige Bruchstelle eben geschliffen. Auf dieselbe wurde dann eine ca. 2 mm dicke Glasplatte d, in die ein Loch von 5 mm Durchmesser gebohrt war, centrisch aufgekittet. Mittels einer kleinen Schiebervorrichtung konnte ein Deckgläschen c über das Loch geschoben werden. Ueber den oberen Theil der

Flasche *B* wurde dann die etwas weitere Flasche *A*, deren Boden abgesprengt war, so übergekittet, dass *A* dem Volumen *B* ungefähr gleich wurde. In die Wandung von *A* war vorher in geeigneter Höhe ein Loch gebohrt, das mit einem angekitteten Kork *a* als Stopfbüchse verschlossen, einen Platindraht *b* durchliess, der seinerseits am Ende an das Deckgläschen *c* gekittet, dieses hin- und herzuschieben erlaubte. Als Kitt wurde theils die bekannte Wachs-Kolophonium-Mischung, theils Chatterton compound benutzt.

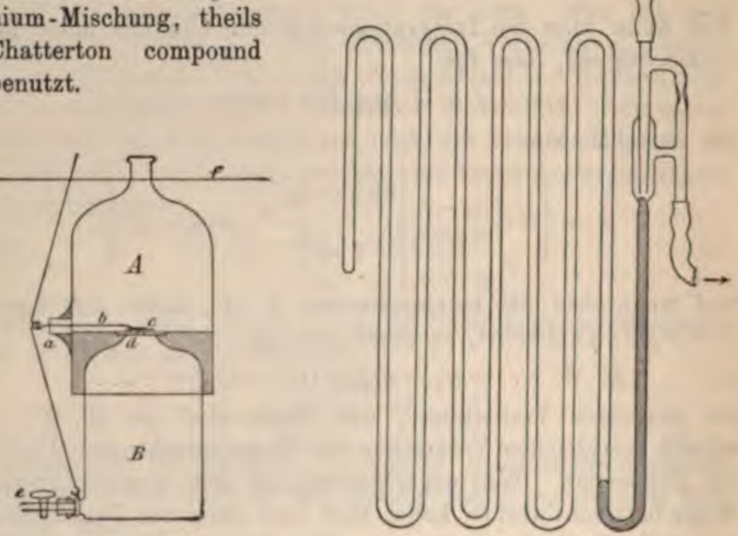


Fig. 1. Fig. 2.

Die Füllung von *B* geschah durch das Hahnrohr *e* bei offenem Schieber, bis die (schwerere) Lösung den Boden von *A* bedeckte. Nachdem man sich überzeugt, dass keine Luftblasen mehr in *B* waren bez. diese entfernt hatte, wurde *A* bei geschlossenem *c* mit der anderen Lösung ausgespült und gefüllt.

Dann wurde das Diffusionsgefäss bis *f* in ein Wasserbad eingesenkt, dessen Boden von einer horizontalen Glasplatte gebildet war, und nun, um eines guten Temperaturgleichgewichts sicher zu sein, mehrere Tage mit dem Beginn des Versuches gewartet. Das Badgefäss seinerseits war mit Filz auf allen Seiten bekleidet zum Schutz gegen die Temperaturschwankungen des Arbeitsraumes. Es war dies ein kleiner, durch Strohverkleidungen an Fenster und Thür möglichst

gegen äussere Temperaturschwankungen geschützter Kellerraum des hiesigen Instituts. Immerhin zeigte ein Richard'scher Thermograph, der mir von seiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt freundlichst geliehen worden war, eine tägliche Periode. Bei den späteren Versuchen, die in den Wintermonaten ausgeführt sind, wurde der Raum mittels Gas-

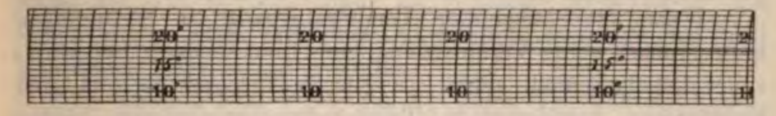


Fig. 3.

flammen und Thermoregulators[1]) (vgl. Fig. 2 p. 58) auf 18° gehalten[2]). Fig. 3 giebt ein beliebig herausgegriffenes Stück der vom Thermographen aufgezeichneten Temperaturcurve.

1) Derselbe war mit Petroleum gefüllt, das sich in einem 3,5 m langen aufgewundenen Rohr befand. Die regulirende Quecksilberkuppe bewegte sich gegen ein horizontal abgeschnittenes Rohr ohne Schlitz. Hr. Ostwald macht in seinem Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen (p. 67) darauf aufmerksam, dass man durch letztere Einrichtung die Empfindlichkeit des Thermoregulators bedeutend steigern kann. Dass man sie bei den gebräuchlichen Constructionen nicht findet, liegt vielleicht an folgendem Umstand: Ist der Regulator in Thätigkeit, so versetzen die Gasblasen, die kurz vor völligem Abschluss noch über die Quecksilberoberfläche hin sich Bahn machen — und in diesem Zustand befindet sich ein empfindlicher Regulator eigentlich immer — das Quecksilber in oscillirende Bewegung. Manchmal ist dieselbe (bei den gebräuchlichen Dimensionen) langsam : 2 — 3 in der Sec.; meist aber so schnell, dass ein mässig hoher Ton entsteht. Die Flamme ist, indem sie entsprechende Zuckungen macht, in Gefahr zu verlöschen. Es liegt nun nahe, diesen Uebelstand durch Einschaltung eines grösseren Hohlraumes zwischen Flamme und Regulator zu beseitigen. Hierdurch erreichte ich auch eine genügende Abschwächung der Zuckungen; jedoch darf man die Flasche nicht zu gross wählen (etwa 1 l), weil sonst die Empfindlichkeit der Flamme gegen plötzliche kleine äussere Luftdruckänderungen von neuem die Gefahr des Verlöschens herbeiführen würde. Durch Einschaltung von 60 l z. B. direct vor der Flamme erreicht diese eine Empfindlichkeit, die der eines mittelgrossen Barovariometers (v. Hefner-Alteneck, Wied. Ann. **57.** p. 468. 1896) gleichkommt.

2) Da das Temperaturgefälle im Arbeitsraum in verticaler Richtung zunächst nicht unbeträchtlich war, wurde ein Ventilator verwandt, der, unausgesetzt in Betrieb, mittels einer passenden Einrichtung die wärmere Luft von der Decke her nach dem Fussboden beförderte.

Ein gelegentlich vorkommender geringer Gang (bis 0,5°) ist wohl auf wechselnde Mengen Condensationsflüssigkeit über dem regulirenden Quecksilbermeniscus zurückzuführen. Fig. 3. (Die horizontale Entfernung von Zahl zu Zahl bedeutet 24 Stunden.)

Wechselseitige Diffusion zweier binärer Electrolyte in gleichconcentrirten verdünnten Lösungen.

Wenn ein langsamer Temperaturgang zu Strömungen naturgemäss wenig Veranlassung giebt und deshalb bei Diffusionsversuchen auch nicht so sehr zu fürchten ist, so sind andererseits kurzdauernde Temperaturschwankungen, selbst wenn sie sehr klein sind, eine schlimme Fehlerquelle.[1]) Dies gilt besonders beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen, bei denen die Differenz der specifischen Gewichte nicht gross sein kann. Es war daher geboten, die Wahl von vornherein auf Electrolyte zu beschränken, deren specifische Gewichte bei gleichen, nicht zu grossen Concentrationen wenigstens einigermaassen differirten. Ausserdem durften sie chemisch nicht aufeinander wirken, sollten mit hinreichender Genauigkeit nebeneinander analysirbar sein und mussten endlich eine möglichst von 1 verschiedene Verhältnisszahl der gleichzeitig diffundirten Ionen[2]) erwarten lassen. Nach diesen Gesichtspunkten wurden zwei Combinationen HCl, $LiCl$ und HNO_3, $AgNO_3$, beide in $^1/_{10}$ normalen Lösungen gewählt.

Für gleiche Concentration auf beiden Seiten vereinfacht sich Gleichung (13) zu

$$\xi = \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2} = \frac{u'_1\, c'_1 + v'_2\, \bar{c}'_2}{v'_1\, \bar{c}'_1 + u''_2\, c''_2} = \frac{272 + 54}{54 + 24}\,^{3)} = 4{,}2\,,$$

da

$$c'_2 = 0, \quad c''_1 = 0, \quad c'_1 = c''_2\,, \quad \begin{pmatrix} \overset{1}{\overset{+}{\mathrm{H}}\ \overset{-}{\mathrm{Cl}}} & \overset{2}{\overset{+}{\mathrm{Li}}\ \overset{-}{\mathrm{Cl}}} \\ c'_1\ \ \bar{c}'_1 & c''_2\ \ \bar{c}'_2 \end{pmatrix}.$$

Dies ergiebt

$$\mathfrak{A}' : \mathfrak{A}'' = (c'_1 - c'_2\,\xi)\,u' : (c''_1 - c''_2\,\xi)\,u'' = c'_1\,u' : (-c''_2\,\xi)\,u'' = 2{,}7$$

1) Vgl. Kawalki, Wied. Ann. **52.** p. 177. 1894.

2) Im Folgenden ist stets die nur in grober Annäherung berechtigte Annahme gemacht, die verwendeten meist $^1/_{10}$ normalen Lösungen seien vollkommen dissociirt gewesen.

3) Bei Benutzung der von Hrn. Kohlrausch berechneten Beweglichkeiten für 0,1 normale Lösungen, vgl. Wied. Ann. **26.** p. 214. 1885.

für den ersten, (HCl / LiCl), $\mathfrak{A}' : \mathfrak{A}'' = 1{,}8$ für den zweiten Fall ($HNO_3 / AgNO_3$). Gefunden wurde: 2,24 und 2,07, im Mittel 2,16 für HCl : LiCl; und 1,56, 1,58, 1,56, 1,52, 1,57, 1,57, 1,45, 1,69, im Mittel 1,56 für $HNO_3 : AgNO_3$.

Die Analyse geschah durch Titrirung. Im ersten Fall wurde das Cl mittels $AgNO_3$ im Ueberschuss gefällt und dieses gegen NH_4SCN mit Eisenalaun als Indicator zurücktitrirt; die Säure gegen KOH mit Phenolphtaleïn; die Menge des LiCl also durch Subtraction gefunden.

Im zweiten Fall wurde das Ag gegen NH_4SCN mit Eisenalaun bestimmt; die Säure gegen KOH mit Methylorange, da Phenolphtaleïn hier nicht verwendbar ist, wo wegen der Gegenwart von $AgNO_3$ nach Neutralisation der Säure freies Alkali in der Lösung nicht bestehen kann. Die an und für sich schon geringere Empfindlichkeit der Methylorange wird übrigens durch die Gegenwart des Silbersalzes noch weiter herabgesetzt. Trotzdem ist das Resultat der Titrirung hier zuverlässiger als bei der ersten Combination, da hier beide Electrolyte direct bestimmt werden konnten.

Man sieht, dass die gefundenen Werthe hinter den berechneten Verhältnisszahlen zurückbleiben, was sich, wie oben bemerkt, auf Strömungen zurückführen liesse.

Diffusion gegen das Concentrationsgefälle.

Das Verhältniss der gleichzeitig durch die Grenzschicht diffundirenden Kationen war:

$$\mathfrak{A}' : \mathfrak{A}'' : \ldots = (c_1' - c_2' \xi)\, u' : (c_1'' - c_2'' \xi)\, u'' : \ldots$$

Hierin sind die Beweglichkeiten u', u'' etc. natürlich positiv, die Richtung der Diffusion hängt also von dem Vorzeichen der Klammer ab. Bei passend gewählten Concentrationen von Salzen, deren Ionen geeignete Beweglichkeiten haben, ist es nun möglich, dass $c_1' - c_2' \xi$ das entgegengesetzte Vorzeichen von $c_1' - c_2'$ hat; und zwar tritt dies offenbar dann ein, wenn die Einwirkung des osmotischen Druckes von den electrischen Kräften, die auf die Ionen ausgeübt werden, übercompensirt wird. In der That lassen sich Combinationen von Electrolyten aufstellen, bei denen dies der Fall ist, die Diffusion also gegen das Concentrationsgefälle stattfinden muss.

Z. B. wenn eine 1,1 normale Lösung (Index 1) von $NaC_2H_3O_2$ und eine zweite (2) von NaCl (normal) und LiCl (0,1 normal) aneinander grenzen; dann ist

$$\xi = \frac{U_1 + V_2}{V_1 + U_2} = \frac{u'_1 c'_1 + v'_2 \bar{c}'_2}{v''_1 \bar{c}''_1 + (u'_2 c'_2 + u''_2 c''_2)}$$

$$= \frac{32 . 1{,}1 + 54 . 1{,}1}{26 . 1{,}1 + 32 . 1{,}0 + 24 . 0{,}1} = 1{,}6.$$

Die Differenz der Concentrationen an Na-Ionen ist $c'_1 - c'_2 = +0{,}1$. Dagegen $c'_1 - c'_2 \xi = -0{,}5$. Die Na-Ionen gehen also zur ersten (concentrirteren) Lösung.

Ein anderes Beispiel ist $AgNO_3$ ($< 0{,}1$ normal) in der ersten, $AgNO_3$ (0,1 normal) und HNO_3 (normal) in der zweiten Lösung. Diese Combination ist für das Experiment geeigneter, denn einmal kommt darin kein so schwach dissociirter Electrolyt wie das essigsaure Natrium vor, und andererseits ist die Differenz der specifischen Gewichte dieser Lösungen bedeutend grösser. Hiermit sind denn auch einige Versuche angestellt, deren Resultate aus der folgenden Tabelle I ersichtlich sind.

In der 2.—5. Columne finden sich die Concentrationen bezogen auf Normal-Lösungen. Dann kommen die Werthe von ξ, die sich gemäss Formel (13) aus den Concentrationen und den Beweglichkeiten[1]) ergeben. In Columne 9—11 ist das Resultat der Titrirung, die wie oben ausgeführt wurde, angegeben.

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Concentration (abger.)							mg-Ion		
	$\overset{+}{Ag}\overset{-}{NO_3}$ $c'_1 = \bar{c}'_1$	$\overset{+}{Ag}$ c'_2	$\overset{+}{H}$ c''_2	$\overset{-}{NO_3}$ $\bar{c}'_2$	ξ	$c'_1 - c'_2$	$c'_1 - c'_2 \xi$	oben (1) fehlt	unten (2) mehr	Mittel
1	0,050	0,100	1,01	1,11	0,07	−0,050	+0,043	0,110	0,254	0,182
2	0,049	0,098	1,01	1,11	0,07	−0,049	+0,042	0,149	0,319	0,234
3	0,068	0,100	1,00	1,10	0,08	−0,032	+0,060	0,924	0,954	0,939
4 }	0,090	0,098	0,99	1,09	0,10	−0,008	+0,080	1,39	1,21	1,30
5 }								1,65	1,48	1,56

1) Es sind auch hier die Beweglichkeiten für 0,1 normal benutzt.

Als Beispiel mögen zunächst die Einzelmessungen von Versuch 5 (vgl. vorstehende Tabelle) hier Platz finden.

Diffusionsgefäss gefüllt und ins Bad gestellt am 20. December 1896.
Schieber geöffnet am 23. December 1896 8^h 30. (17,90°.)
Schluss am 3. Januar 1897 11^h 30. (18,15°.)

Lösung 1. 857 g = 845 cm³.

cm^3 HNO_3 (0,1 normal)	cm^3 $AgNO_3$ (0,05 n.)	
vorher	vorher[1])	nachher[1])
In[2]) 10 cm³ = 0,00	17,95	17,62
nachher	17,97	17,53
2,96	17,98	17,59
2,96	In[2]) 10cm³ 17,97	17,58 (0,05 normal)
2,96 (0,1 normal)	Differenz: 0,39 = 0,195 (0,1 normal)	
2,96 . 84,5 = 250	0,195 . 84,5 = 16,5	
= **25,0 mg-Ion H**	= **1,65 mg-Ion Ag.**	

Lösung 2. 835 g = 798 cm³.

	cm^3 $AgNO_3$ (0,0,5 n.)	
	vorher[1])	nachher[1])
	19,57	19,88
	19,52	19,91
	—	19,94
In[2]) 10 cm³	19,54	19,91 (0,05 normal)

Differenz: 0,37 = 0,185 (0,1 normal)
0,185 . 79,8 = 14,8 = **1,48 mg-Ion Ag.**

Das Ergebniss bestätigt in allen 5 Versuchen die Theorie. $c_1' - c_2'$ hat in allen das entgegengesetzte Vorzeichen von $c_1' - c_2' \xi$ und dementsprechend finden wir überall, dass Ag-Ionen von der oberen Lösung (0,05 — 0,09 normal) zu der concentrirteren unteren (0,1 normal) übergegangen sind. Allerdings sind bei den ersten beiden Versuchen die gefundenen Mengen kaum grösser als der wahrscheinliche Fehler der Titrirung[3]), wie schon bei Vergleichung der Zahlen von Columne 9 und 10, die ja gleich sein sollten, erhellt. Es ist hierzu zu bemerken, dass eine Differenz um eine Einheit der ersten Decimale einem Fehler beim Titriren von etwa 0,1 °/₀ entspricht.

1) Abwechselnd und schnell hintereinander titrirt.

2) Stets dieselbe Pipette.

3) Immerhin ist es hier bei dem grossen Concentrationsunterschied schon auffällig, dass keine Diffusion in Richtung des Concentrationsgefälles stattgefunden hat.

Quantitativ sind die Resultate allerdings recht weit davon entfernt eine Bestätigung der Theorie zu liefern; dazu war die Wahl der Concentrationen aber auch nicht geeignet. Immerhin mag noch folgende Zahlenzusammenstellung, dieselben 5 Versuche betreffend, hier Platz finden.

Tabelle II.

1	2	3	4	5
Nr.	Ag	H	Verhältniss	
			gef.	ber.
1	0,182	17,3	1 : 95	1 : 11
2	0,234	19,9	1 : 85	1 : 11
3	0,939	24,7	1 : 26	1 : 9
4	1,30	17,2	1 : 13	1 : 8
5	1,56	25,0	1 : 16	

Columne 2 ist dieselbe wie 11 der ersten Tabelle. In 3 findet man die gleichzeitig übergegangenen Mengen an H-Ionen; unter 4 das Verhältniss beider, endlich in 5 dasselbe, berechnet. Man sieht, dass der Unterschied der Zahlen sub 4 und 5 besonders bei den ersten Versuchen sehr gross ist. Bei den späteren wird er dann kleiner.

Die Annahme, dass Strömungen die vorwiegende Ursache der Abweichungen sind, würde eine der relativen Grösse derselben entsprechende Erklärung liefern. Bei den letzten Versuchen der Tabelle ändern nämlich Strömungen, die etwa durch die Communicationsöffnung stattfinden, die Menge von Ag-Ionen auf beiden Seiten nur wenig gegeneinander, da die Differenz der Concentrationen c'_1 und c'_2 klein ist; stark aber wird die Concentration an H-Ionen dadurch beeinflusst, da sie ursprünglich unten gleich 1, oben gleich 0 ist; also in dem Bruch

$$\frac{\text{Menge der durchgewanderten Ag-Ionen}}{\text{Menge der durchgewanderten H-Ionen}}$$

nur der Divisor. Bei den ersten Versuchen aber ändert sich gleichzeitig der Dividend im entgegengesetzten Sinne nicht unerheblich, der Werth des Bruches also sehr stark. In der That zeigt eine Ueberschlagsrechnung, dass die Annahme einer in allen Versuchen fast gleichen infolge von Strömungen aus-

getauschten Menge von Lösung die sehr verschiedene Abweichung der Resultate von den berechneten hinreichend erklären würde. Dass solche Strömungen durch die Erschütterungen begünstigt werden, denen selbst die Kellerräume des Instituts, das fast inmitten der Stadt liegt, im hohen Grade ausgesetzt sind, ist nicht ausgeschlossen.

Immerhin ist die Hauptursache der Strömungen wohl in Temperaturschwankungen zu suchen, und zwar bei den zuletzt beschriebenen Versuchen vielleicht weniger in solchen, die von aussen her eindrangen als vielmehr in Wärmetönungen, die im Innern der Gefässe durch die Diffusion selbst hervorgerufen wurden. Betrachten wir z. B. den 5. Versuch. Es sind in demselben 0,025 (HNO_3, 54 H_2O) auf 0,025 (HNO_3, aq.) verdünnt. Die Wärmetönung bei der Lösung von HNO_3 berechnet sich nach J. Thomsen[1]) nach der Formel

$$(HNO_3\,,\ n\,H_2O) = \frac{n}{n + 1,737} \,.\, 89,74\,K^{2)}.$$

In unserm Falle also

$$\begin{aligned}0,025\,(HNO_3 \,.\, 54\,H_2O\,,\ \text{aq.}) &= 0,025\,\{(HNO_3\,,\ \text{aq.}) \\ &\quad - (HNO_3\,,\ 54\,H_2O)\} = 0,07\,K\,,\end{aligned}$$

eine Wärmemenge, die, selbst wenn sich ihre Entstehung auf 11 Tage vertheilt, zu nicht unerheblichen Strömungen Veranlassung geben kann.

Jedoch sind noch andere Umstände hier in Betracht zu ziehen. Es liegt in der Natur der Versuche, dass eine Anzahl von Bedingungen, die bei der Berechnung gemacht wurden, nur annähernd erfüllt sind; und ob die eine oder die andere dieser Abweichungen eine wesentliche Fehlerquelle bildet, lässt sich schwer beurtheilen. Angenommen ist, dass die Electrolyte völlig dissociirt seien, dass auf beiden Seiten sich reine Lösungen befinden, d. h. dass auch bei Beendigung des Versuches die diffundirten Mengen verschwindend klein seien, dass also während des ganzen Versuches das Concentrationsgefälle auf die Grenzschicht beschränkt sei, die von sehr kleiner Dicke angenommen ist. Dies alles lässt sich ja nur annähernd erreichen.

1) J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen. 3. p. 8 ff.

2) K = 100 cal.

Wie dick in Wirklichkeit die Grenzschicht nach Ablauf der halben Versuchsdauer etwa ist, lässt sich übrigens der Grössenordnung nach bestimmen. Der Diffusionscoefficient ist für HNO_3 in wässeriger Lösung, wenn kein anderer Electrolyt zugegen ist, bei 18° etwa 2,3.[1]) Nun bleibt der Diffusionscoefficient bei Anwesenheit eines anderen Electrolyten ja nicht unverändert; vielmehr weiss man, dass z. B. bei der Diffusion zweier Electrolyte aus wässeriger Lösung in reines Wasser grosse Coefficienten noch grösser werden und umgekehrt. Angenommen aber, dass eine eventuelle Veränderung des Diffusionscoefficienten in unserem Fall zu vernachlässigen wäre[2]), so hätten wir nach dem Fick'schen Gesetz, das sich ja auch aus der Nernst'schen Theorie ergiebt,

$$S_a = S_k = k \cdot q \cdot t \cdot \frac{d c}{d x}.$$

dc ist hierin die (räumliche) Concentrationsänderung, wenn man von der einen Lösung zur anderen geht, oder mit anderen Worten die bekannte Concentrationsdifferenz der beiden Lösungen; dx die Strecke, in der die Concentrationsänderung von einem Grenzwerth zum anderen vor sich geht, die gesuchte Dicke δ der Grenzschicht.

$$dx = \frac{k \cdot q \cdot t . d c}{S} = \frac{2{,}3 \cdot 0{,}2 \cdot 9{,}4 \cdot 0{,}001}{0{,}021} = 0{,}2 \text{ cm},$$

wenn man die Mittel aus Versuch 1—5 einsetzt: $q = 0{,}2 \text{ cm}^2$, $t = 9{,}4$ Tage, $dc = 0{,}001$ g-Ion und $S = 0{,}021$ g-Ion.

Berlin, Physik. Institut d. Univ., Mai 1897.

Nachtrag.

Während diese Arbeit abgeschlossen wurde, erschien eine Arbeit des Hrn. Tammann[3]): Ueber den Theilungscoefficienten und abnorme Diffusion. In derselben wird eine grössere Anzahl Versuche über Diffusion gegen das Concentrationsgefälle

1) Vgl. Scheffer, Zeitschr. f. phys. Chemie **2**. p. 395. 1888.

2) Ein diesbezüglicher Versuch ergab eine geringe Abnahme des Coefficienten für die Diffusion in $AgNO_3$-Lösung.

3) Tammann, Zeitschr. f. phys. Chemie. **22**. p. 481.

beschrieben, auch eine Arbeit des Hrn. Abegg[1]) citirt, die mir entgangen war, und in der ebenfalls mehrere Fälle von Diffusion gegen das Concentrationsgefälle mitgetheilt werden. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen und den obigen von Hrn. Planck theoretisch vorausgesagten, liegt wohl darin, dass bei jenen Versuchen Diffusion von einem Lösungsmittel in ein anderes stattfindet. Auch scheint dort (wenigstens bei den Versuchen des Hrn. Abegg) Abweichung von dem van't Hoff'schen Gesetz über die Proportionalität von Concentration und osmotischem Druck maassgebend zu sein, während es sich bei mir ausschliesslich um verdünnte wässerige Lösungen handelt, die Gültigkeit jenes Gesetzes also vorausgesetzt ist. Der Vorgang in den hier mitgetheilten Versuchen ist an das Vorhandensein von Ionen gebunden, da es erst die zu dem osmotischen Druck hinzutretenden electrischen Zusatzkräfte sind, die hier die Diffusion gegen das Concentrationsgefälle hervorrufen.

1) Abegg, Zeitschr. f. phys. Chemie. 11. p. 257. 1893.

(Eingegangen 29. Mai 1897.)

5. *Ueber magnetische Nachwirkung;* *von Ignaz Klemenčič.*

(Aus den Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CVI. Abth. IIa. März 1897.)

Ewing[1]) hat zuerst die Thatsache beobachtet, dass lange Drähte aus weichem Eisen in einem Magnetfelde nicht sogleich nach Erregung desselben ihren vollen Magnetismus annehmen, sondern dass die Magnetisirungsintensität nach und nach wächst und oft erst in einigen Minuten den vollen Werth erreicht. Die gleiche Beobachtung hat auch Lord Rayleigh[2]) bei seinen Untersuchungen über das Verhalten von Eisen und Stahl in schwachen magnetischen Feldern gemacht. Diese Erscheinung, welche bis jetzt nur bei Anwendung schwacher magnetischer Felder constatirt wurde, hat Lord Rayleigh als „Kriechen", Ewing als „zähe Hysteresis" bezeichnet. Ewing gebraucht jedoch auch schon den Ausdruck „magnetische Nachwirkung", ein Ausdruck, der auch im Folgenden zur Bezeichnung dieses eigenthümlichen Verhaltens weicher Eisendrähte benutzt werden soll.

Die Gesetze der magnetischen Nachwirkung sind noch wenig erforscht. Bisher hat nur Ewing[3]) in einer längeren Untersuchung mehrere Beobachtungen über den quantitativen Verlauf dieser Erscheinung gemacht. Viele Fragen über die magnetische Nachwirkung sind bisher noch unerledigt. So ist der Verlauf der magnetischen Nachwirkung insbesondere in der ersten Zeit nach Schliessung des magnetisirenden Stromes noch unbekannt. Ewing's Beobachtungen geben den Gesammtbetrag der Nachwirkung nach 5 Secunden. Diese Frage wird wohl nur mit Hülfe eines photographischen Verfahrens

---

1) Phil. Transact. p. 569. 1885.

2) Phil. Mag. **23.** p. 225. 1887.

3) Proc. Roy. Soc. Juni 1889. Auch Ewing, Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen. Deutsche Ausgabe, p. 120.

unter Anwendung einer ausserordentlich leichten, sehr gut gedämpften Magnetometernadel zu lösen sein. Eine weitere Frage bezieht sich auf die Abhängigkeit der Nachwirkung von der Dimension der Stäbe. Sodann wäre es von grossem Interesse zu wissen, bis zu welchen Feldstärken sich noch eine Nachwirkung constatiren lässt. Ferner ist noch unbekannt, ob diese Eigenschaft den weichen Eisendrähten dauernd anhaftet, oder ob sie mit der Zeit schwindet und ob sie nicht etwa durch heftige Erschütterungen oder starkes Magnetisiren verändert oder ganz aufgehoben werden kann.

Im Nachfolgenden beschreibe ich einige Versuchsresultate, welche zur Lösung der soeben genannten Fragen einen Beitrag liefern sollen. Die meisten Versuche wurden nach der magnetometrischen Methode gemacht. Das verwendete Magnetometer hatte eine ziemlich leichte Nadel, die aber erst nach 4 Secunden zur Ruhe kam, sodass das Anwachsen der Magnetisirungsintensität erst von diesem Momente an beobachtet werden konnte. Meine Angaben über die magnetische Nachwirkung beziehen sich daher nur auf einen Theil des Gesammtbetrages, nämlich auf den Theil, der sich von 4 Secunden an nach Schliessung des magnetisirenden Stromes bis zum Ablauf einer Minute entwickelt. Trotz der Unvollkommenheit meines Apparates liessen sich doch über mehrere Fragen Aufschlüsse erhalten; nur über den Verlauf der Nachwirkung in der ersten Zeit waren Beobachtungen nicht möglich. Um auch in dieser Richtung wenigstens einen qualitativen Aufschluss zu erhalten, habe ich Messungen nach der magnetometrischen und nach der ballistischen Methode combinirt. Die Beobachtungen nach der ballistischen Methode geschahen zu diesem Zwecke wieder in zweierlei Art. Bei der ersten Art wurde die das Galvanometer enthaltende Secundärleitung geschlossen gehalten und der Primärstrom commutirt; bei der zweiten wurde der Primärstrom und nach einer kurzen gemessenen Zeit hierauf die Secundärleitung ebenfalls geöffnet. Diese letzteren Beobachtungen wurden an drei gleich langen und dicken Drähten gemacht, wovon jedoch nur einer eine magnetische Nachwirkung zeigte.

A. Gleichzeitige Versuche nach der magnetometrischen und ballistischen Methode.

Zu diesen Versuchen diente: 1. Ein Stab *Ew* aus weichem Eisen (sogenanntes steirisches Frischeisen), vor den Versuchen im Ofen auf Kohlengluth ausgeglüht. 2. Ein Stab *En* aus weichem Eisen, von derselben Provenienz wie *Ew*, jedoch nicht weiter ausgeglüht. 3. Ein Stab *St* aus Werkzeugstahl. Die Dimensionen der Drähte waren bei allen gleich. Ihre Länge betrug 50 und ihre Dicke 0,6 cm.

a) Die Versuche nach der magnetometrischen Methode.

Das Magnetometer bestand aus einer leichten, an einem Coconfaden aufgehängten, mit Spiegel versehenen Nadel. Die Nadel befand sich in einem Holzgehäuse; ein an die Nadel befestigter Aluminiumdraht tauchte zum Theile in Paraffinöl, wodurch eine schnelle Dämpfung erreicht wurde. Die Schwingungsdauer der Nadel betrug ungefähr eine Secunde. Die Dämpfung war so gross, dass die Nadel nach einer Ablenkung um ungefähr 200 Scalentheile in 4 Secunden vollkommen zur Ruhe gelangte. Da man bei Flüssigkeitsdämpfungen immer vorsichtig sein muss, so überzeugte ich mich durch eigene Versuche, dass die Nadel den ablenkenden Kräften pünktlich folgte. Ablenkungen, hervorgebracht durch Einwirkung der blossen, vom Strom durchflossenen Spirale zeigten, dass die Einstellung der Nadel sicher und ohne Kriechen geschah.[1])

Die Magnetisirungsspule war 68 cm lang und hatte 15 Windungen pro Längeneinheit; sie war entweder in der ersten Hauptlage oder vertical aufgestellt; im letzteren Falle war das eine Spulenende nahezu in gleicher Höhe mit der Magnetometernadel angebracht.

Die Einwirkung des Stromes der Magnetisirungsspule wurde in bekannter Weise durch eine Galvanometerrolle und durch einen Zweig des Stromes compensirt.

Die Beobachtung der Nachwirkung geschah immer in folgender Weise: In einem bestimmten Momente wurde der Strom der Magnetisirungsspule geschlossen und hierauf eine

1) In gleicher Weise wurde auch die Proportionalität zwischen Ablenkung und ablenkender Kraft constatirt.

Minute lang gewartet. Sodann wurde der Strom commutirt und nach 4 Secunden die Stellung der Nadel notirt. Eine Minute nach dem Commutiren wurde der Stand der Nadel abermals abgelesen und dann sofort wieder commutirt und die Ablesungen so wie vorher gemacht. Im Ganzen wiederholte ich dieses Verfahren sechsmal, um bessere Mittelwerthe zu bekommen. Auf diese Weise bekommt man durch die Ablesungen nach 4 und 60 Secunden Werthe der Ablenkungen, die der Intensität des temporären Magnetismus nach 4 und 60 Secunden proportional waren. Beim Stab *Ew* war ein allmähliches Anwachsen der Magnetisirungsintensität sehr ausgeprägt und deutlich wahrzunehmen. Bei den beiden anderen Stäben stellte sich die Nadel nach vier Secunden auf eine gewisse Ruhelage ein und blieb dort stehen.

Ewing hat in der Weise beobachtet, dass er die der momentan auftretenden Magnetisirung entsprechende Ablenkung compensirte, ein Verfahren, welches schon von Lord Rayleigh[1]) geübt wurde. Er konnte also den Betrag der Nachwirkung schon für die ersten 5 Secunden angeben. Dabei ist immerhin zu bedenken, dass es mit Rücksicht auf die Eigenschwingungen der Nadel schwer ist, zu entscheiden, wie gross denn eigentlich die Ablenkung infolge der momentan auftretenden Magnetisirung ist. Nach meinem Vorgehen wurde also nur die nach 4 Secunden auftretende Nachwirkung beobachtet; ein grosser Theil der Nachwirkung entging auf diese Weise der Beobachtung; doch lässt sich auch aus der Beobachtung dieses Theiles mancher Schluss über den qualitativen und quantitativen Verlauf der Nachwirkung ziehen.

Nachfolgend wird der Betrag der Nachwirkung in Procenten angegeben, und zwar erscheint der Zuwachs der Ablenkung in der Zeit von 4 auf 60 Secunden in Procenten der Ablenkung nach 4 Secunden ausgedrückt.

Ich gebe nun zunächst einige Daten über die Verhältnisse der Ablenkungen für die drei Stäbe, wie sie einmal in der ersten Hauptlage bei zwei verschiedenen Entfernungen des Stabendes von der Galvanometernadel und sodann bei vertical gestellter Spule erhalten wurden. Im letzteren Falle wurde

1) Lord Rayleigh, l. c.

die Spule mit dem Stab in die Stellung gebracht, bei welcher die Einwirkung auf die Magnetnadel ein Maximum war. Alle Verhältnisse sind in Theilen der Ablenkungen durch den Stahlstab ausgedrückt. Für Ew sind die nach 60 Secunden beobachteten Werthe genommen.

α) Magnetisirungsspule in der ersten Hauptlage:

Entfernung des näheren Stabendes von der Magnetometernadel = 25 cm.

Feldstärke = 0,164 abs. E. Feldstärke = 0,047 abs. E.

$\frac{Ew}{St} = 2,56,\ \frac{En}{St} = 1,79 \qquad \frac{Ew}{St} = 2,21,\ \frac{En}{St} = 1,50.$

Entfernung des näheren Stabendes = 13 cm.

Feldstärke = 0,164 Feldstärke = 0,047

$\frac{Ew}{St} = 2,39,\ \frac{En}{St} = 1,75 \qquad \frac{Ew}{St} = 2,07,\ \frac{En}{St} = 1,57.$

β) Magnetisirungsspule vertical:

Entfernung des näheren Stabendes von der Nadel = 25 cm.

Feldstärke = 0,164 Feldstärke = 0,047

$\frac{Ew}{St} = 2,70,\ \frac{En}{St} = 1,86 \qquad \frac{Ew}{St} = 2,33,\ \frac{En}{St} = 1,63.$

In den Tabellen I und II sind diese Werthe übersichtlich zusammengestellt. Dabei bedeutet H die Feldstärke, Spv = Spirale vertical, Sph_1 = Spirale horizontal, Stabende 25 cm entfernt; Sph_2 ebenso, Stabende 13 cm entfernt.

Tabelle I. $\frac{Ew}{St}$

H	Spv	Sph_1	Sph_2
0,164	2,70	2,56	2,39
0,047	2,33	2,21	2,07

Tabelle II. $\frac{En}{St}$

H	Spv	Sph_1	Sph_2
0,164	1,86	1,70	1,75
0,047	1,63	1,50?	1,57

Nimmt man für Ew die nach vier Secunden beobachteten Ablenkungen, so ergeben sich für Ew/St folgende Werthe:

$$H = 0,164,\quad \frac{Ew}{St} = 2,43,\ 2,34,\ 2,20$$

$$H = 0,047,\quad \frac{Ew}{St} = 2,03,\ 1,93,\ 1,84.$$

Die Reihenfolge ist hier so wie in den Tabellen.

Diese Daten zeigen, dass sich der Pol je nach der Intensität der Magnetisirung verschiebt. Nur so ist es erklärlich, dass die Verhältnisse bei den verschiedenen Stellungen der Spule für die gleiche Feldstärke ungleich gross ausfallen. In unserem Falle werden jedenfalls die Werthe, welche bei verticaler Stellung der Magnetisirungsspule erhalten wurden, dem wahren Verhältnisse der Magnetisirungsintensitäten am besten entsprechen. Die Verschiebung der Pole ist eine Thatsache, welche Beobachtungen nach der magnetometrischen Methode, insbesondere in schwachen Feldern, in ungünstiger Weise beeinflusst und in die Messung eine beträchtliche Unsicherheit bringt.

Die Bestimmung der magnetischen Nachwirkung bei Ew ergab nun folgende Werthe:

$H = 0{,}164$ Spv, magnetische Nachwirkung $= 11$ %.
$H = 0{,}164$ Sph_1 „ „ $= 10$
$H = 0{,}164$ Sph_2 „ „ $= 9$
$H = 0{,}047$ Spv „ „ $= 15$
$H = 0{,}047$ Sph_1 „ „ $= 14$
$H = 0{,}047$ Sph_2 „ „ $= 12$

Der Stab zeigte also in allen Lagen bei der kleineren Feldstärke die grössere Nachwirkung. Ueberdies drückt sich auch in diesen Daten eine Verschiebung des Poles durch den infolge der Nachwirkung auftretenden temporären Magnetismus aus.

Wenn man von dem Werth 1,50 der Tabelle II absieht, welcher jedenfalls mit einem grösseren Beobachtungsfehler behaftet ist, so stimmen die verschiedenen Verhältnisse für En/St weit besser als jene für Ew/St.

b) Die Versuche nach der ballistischen Methode.

Als ballistisches Galvanometer wurde ein solches von du Bois-Rubens verwendet. Das Nadelsystem hatte eine einfache Schwingungsdauer von 3 Secunden. Mit Rücksicht auf jene Versuche, bei welchen die Secundärleitung bald nach Oeffnung des Primärstromes unterbrochen wurde, wo sich also der Einfluss etwa vorhandener thermoelectrischer Kräfte bemerkbar machen konnte, wurde für die Secundärspulen ein

feiner Draht mit vielen Windungen gewählt. Dementsprechend wurden auch beim Galvanometer feindrahtige Spulen in Parallelschaltung verwendet. Der Widerstand des Galvanometers betrug bei dieser Schaltung 485 Ohm.[1]) Als Magnetisirungsspule diente hier eine 1,2 m lange, auf Glas gewickelte Spule mit 10,5 Windungen pro Längeneinheit. Ferner wurden zwei auf Glasröhren gewickelte Secundärspulen verwendet. Die grössere[2]) hatte eine Länge von 40,5 cm, einen Widerstand von 81 Ohm und bestand insgesammt aus 9400 Windungen. Bei der kürzeren waren die entsprechenden Werthe 5,5 cm, 9,8 Ohm und 969 Windungen. Bei den Beobachtungen lag die Mitte der Secundärspule über der Mitte des zu untersuchenden Drahtes.

Es wurde zunächst der Galvanometerausschlag beim Commutiren des primären Stromes gemessen. Dabei ergaben sich folgende Werthe für die Verhältnisse der Magnetisirungsintensität zwischen Ew, En und St.

Lange Secundärspule:

Widerstand der Galvanometerleitung = 485 + 81 + 5000 Ohm.

Feldstärke = 0,164	Feldstärke = 0,047
$\frac{Ew}{St} = 2{,}19, \quad \frac{En}{St} = 1{,}87$	$\frac{Ew}{St} = 1{,}81, \quad \frac{En}{St} = 1{,}67.$

Kurze Secundärspule:

Widerstand in der Galvanometerleitung = 485 + 9,8 Ohm.

Feldstärke = 0,164	Feldstärke = 0,047
$\frac{Ew}{St} = 2{,}38, \quad \frac{En}{St} = 2{,}00$	$\frac{Ew}{St} = 1{,}87, \quad \frac{En}{St} = 1{,}75.$

Durch Beobachtung der Induction bei einfacher Unterbrechung des primären Stromes konnte die Intensität der remanenten Magnetisirung bestimmt werden. Es wurden dafür folgende Werthe, ausgedrückt in Procenten der temporären Intensität, gefunden:

Feldstärke	Ew	En	St
= 0,164,	20 %,	12 %,	2 %
" = 0,047,	5	3	0

1) Eine Untersuchung der Proportionalität zwischen Galvanometerausschlag und $\int i\,dt$ ergab ein vollkommen befriedigendes Resultat.

2) Diese Spule ist leider vorzeitig gebrochen worden.

Schliesslich untersuchte ich den temporären Magnetismus der drei Stäbe in noch schwächeren Feldern und erhielt folgende Daten (Tabelle III).

Tabelle III.

Feldstärke	α			rem. Magnetism. in Proc.		
	Ew	*En*	*St*	*Ew*	*En*	*St*
0,0481	471,0	378,9	234,5	4,5	3	0,4
0,0101	92,4	75,5	48,8	1,1	1	0
0,00129	11,7	9,3	6,3	0	0	0

α bedeutet hier den Galvanometerausschlag beim Commutiren.

Nach Lord Rayleigh (l. c.) verläuft in schwachen Feldern die Magnetisirungsintensität proportional der Feldstärke. Für *Ew* und *En* tritt das bei Feldstärken unter 0,01 abs. E. ein; für Stahl gilt die Proportionalität auch schon von $H = 0{,}048$ abwärts. In diesem Gebiete bleibt kein Magnetismus remanent; auf diese Thatsache hat ebenfalls Lord Rayleigh aufmerksam gemacht; sie wird auch durch die Daten der Tabelle III bestätigt. Eine Auswerthung der Galvanometerconstante mit Hülfe eines Inductors gestattete auch die Berechnung der Permeabilität und Susceptibilität für die drei Eisensorten. Für *Ew* und $H = 0{,}0481$ wurde $\mu = 179$ und $\varkappa = 14$ gefunden. Die Werthe für die anderen Feldstärken und Stäbe ergeben sich leicht aus den angeführten Daten.

Schliesslich wurde der Ablauf der magnetischen Induction bei den drei Stäben mit dem von Hiecke[1]) construirten Fallapparat bei einer Feldstärke von 0.047 E. untersucht. Das Wesen des Apparates besteht darin, dass ein fallendes Gewicht zwei Contacte öffnet; davon ist ein Contact fix aufgestellt, der andere mittels einer Schraube in verticaler Richtung verschiebbar, sodass der Abstand der beiden Contacte und damit die Zeit zwischen der Oeffnung derselben variirt werden kann. Es wurde nun durch die Oeffnung des ersten Contactes der magnetisirende Strom und durch die Oeffnung des zweiten die

1) Hiecke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. 96. p. 134. 1887.

Galvanometerleitung unterbrochen. Die Unterbrechung des primären Stromes war momentan, da bei den schwachen Strömen kaum ein nennenswerther Funke anftreten konnte. Der beobachtete Galvanometerausschlag giebt ein Maass des Ablaufes der temporären magnetischen Induction für die Zeit, welche vom Oeffnen des primären Stromes bis zum Oeffnen der Galvanometerleitung verflossen ist. Es wurde auch der Galvanometerausschlag beobachtet in dem Falle, wo der primäre Strom mit der Hand unterbrochen wurde, wobei die Galvanometerleitung geschlossen blieb. Diese Galvanometerausschläge sind mit b bezeichnet. Das logarithmische Decrement des Galvanometers war bei geschlossener Leitung $= 0{,}510$ (brigg.); bei offener $= 0{,}339$. Dementsprechend sind die angeführten Werthe corrigirt und beziehen sich auf $\lambda = 0{,}339$.

Der Anfangspunkt der Zeit t sollte dort liegen, wo die beiden Contacte gleichzeitig geöffnet werden. In unserem Falle liegt der Nullpunkt etwas höher, daher haben wir für $t = 0$ bereits kleine Ausschläge zu verzeichnen.

In Tabelle IV sind die zu verschiedenen Zeiten beobachteten Ausschläge angeführt. Für *Ew* gelten zwei, mit I und II bezeichnete Werthe. Bei I wurde die lange, bei II die kurze Secundärspule verwendet; zu den Beobachtungen mit *En* und *St* diente nur die lange. Um den Ablauf der Induction bei den einzelnen Stäben besser vergleichen zu können, wurde die Grösse aller Ausschläge auf *Ew* I reducirt; die Reduction wurde im Verhältnisse der Werthe von b vorgenommen.

Betrachten wir jetzt die Verhältnisse, welche nach der ballistischen Methode gewonnen wurden, so finden wir, dass die kurze Secundärspirale durchwegs grössere Verhältnisse ergab als die lange. Es kann dies durch eine gewisse Inhomogenität des Materiales und durch die Streuung längs der Axe erklärt werden.

Vergleichen wir die ballistischen Verhältnisse mit den magnetometrischen, so müssen wir von diesen diejenigen nehmen, welche wir bei vertical gestellter Spule erhalten haben, weil die Wanderung des Poles in diesem Falle die geringsten Fehler bedingt. Ebenso müssen wir von den ballistischen Daten die heranziehen, welche wir mit der langen Secundärspule beobachtet haben. Betrachten wir zunächst die Verhältnisse *En*/*St*,

Tabelle IV.

Beobachtete Galvanometerausschläge.

t in Schrauben-gängen	t in Secunden	Ew I $b = 223,2$	Ew II $b = 28,5$	En $b = 201,5$	St $b = 127,6$
0	0	1,0	0,9	1,1	1,1
1	0,000164	5,9	1,2	5,3	5,2
3	0,000492	14,6	2,2	14,4	14,5
5	0,000820	26,2	3,6	24,0	25,0
10	0,00164	51,4	7,6	47,3	47,4
20	0,00328	91,9	13,9	87,8	79,5
40	0,00656	145,5	21,6	140,5	111,1
80	0,0131	187,8	25,3	182,7	124,7
140	0,0230	198,6	25,9	196,4	126,3
180	0,0313	202,4	25,7	198,0	125,7

Tabelle V.

Auf Ew I reducirte Galvanometerausschläge.

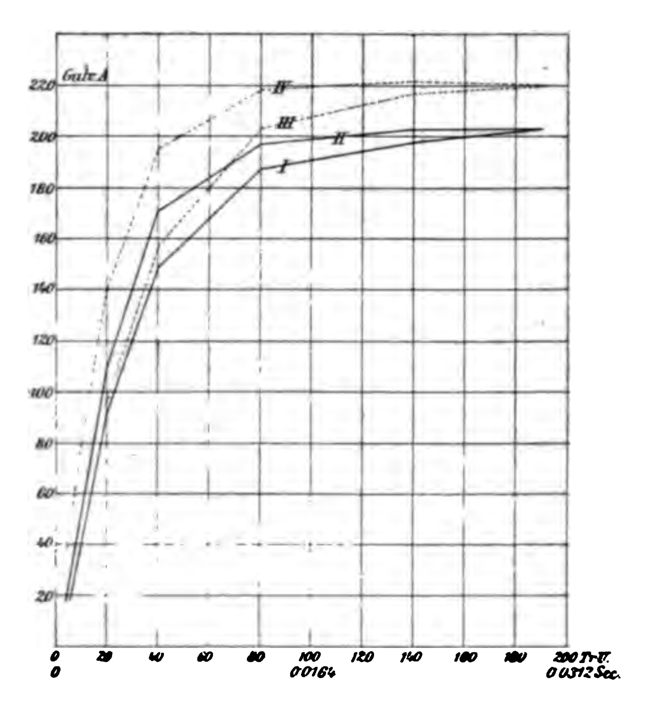
t in Schrauben-gängen	t in Secunden	Ew I $b = 223,2$	Ew II $b = 223,2$	En $b = 223,2$	St $b = 223,2$
0	0	1,0	7,0	1,3	2,0
1	0,000164	5,9	9,4	6,0	9,3
3	0,000492	14,6	17,2	16,0	25,4
5	0,000820	26,2	28,2	26,6	43,7
10	0,00164	51,4	59,5	52,4	82,9
20	0,00328	91,9	108,8	97,3	139,1
40	0,00656	145,5	169,1	155,7	194,4
80	0,0131	187,8	198,2	202,4	218,2
140	0,0230	198,6	202,8	217,6	221,0
190	0,0312	202,4	202,6	219,3	220,0

also für Stäbe, welche keine Nachwirkung zeigen. Wir haben da die Werthe 1,86 und 1,63, mit denen die Werthe 1,87 und 1,67 correspondiren. Beide Methoden ergeben also dieselben Werthe.

Für Ew/St bekommen wir folgende Daten.

	Magnetometrisch Nach 60 Sec.	Magnetometrisch Nach 4 Sec.	Ballistisch
$H = 0,146$	2,70	2,43	2,19
$H = 0,047$	2,33	2,03	1,81

Die magnetometrischen Werthe nach 60 Secunden sind viel grösser als die ballistischen; was ja eine Folge der magnetischen Nachwirkung ist. Auch die nach 4 Secunden beobachteten magnetometrischen Verhältnisse zeigen, dass in der Zeit bis 4 Secunden eine beträchtliche magnetische Nachwirkung vorhanden ist.



Es gilt:

I für *Ew* I (Eisen weich, ausgeglüht).
II für *Ew* II (Eisen weich, ausgeglüht).
III für *En* (Eisen weich, nicht ausgeglüht).
IV für *St* (Stahl).

Feldstärke = 0,047 absol. Einheiten.

Betrachten wir jetzt die Daten der Tabelle V, welche uns die auf *Ew* reducirten Galvanometerausschläge, bez. den Ablauf der magnetischen Induction in den ersten Zeittheilchen nach Unterbrechung des magnetisirenden Stromes giebt. In der Zeit von 0,03 Secunden ist für *En* und *St* die Induction

nahezu ganz abgelaufen.[1]) Bei Ew ist dies anders, und zwar sowohl bei der Beobachtung mit der kurzen, als auch mit der langen Secundärspirale. Der letzte Werth bleibt hier hinter dem Werthe von b um etwa 10 Proc. zurück. Soviel entfällt also auf die magnetische Nachwirkung etwa in der ersten Secunde. Es geht jedoch aus dem Verlaufe der Zahlen und der entsprechenden Curven (Fig. 1) ganz deutlich hervor, dass die Galvanometerausschläge bei $t = 0{,}031$ Secunden auch hier ein Maximum erreicht haben. Es möge noch bemerkt werden, dass sich in den beiden Curven für Ew der Einfluss der Selbstinduction auf den Ablauf des inducirten Stromes deutlich äussert. Im Falle der kürzeren Spirale war ja die Selbstinduction des Galvanometerkreises viel kleiner als mit der längeren Spirale; ein grosser Theil der Selbstinduction lag freilich auch in den Galvanometerwindungen.

Auch beim weichen ausgeglühten Eisen läuft also ein Theil der magnetischen Induction ebenso rasch ab wie beim Stahl, d. h. es ist der Ablauf dieses Theiles nur bedingt durch die Selbstinduction des Kreises und durch die in der Eisenmasse auftretenden Foucault'schen Ströme. An diesen Theil setzt sich sodann die magnetische Nachwirkung an.[2])

---

1) Die Galvanometerausschläge nach 0,031 Secunden haben die Werthe von b noch nicht erreicht; doch sieht man ganz deutlich, dass sie ein Maximum geworden sind. Die Nichtübereinstimmung der beiden Werthe wird zum Theile auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein, die hauptsächlich in der Bestimmung des log. Decrements der stark gedämpften Nadel zu suchen sind; zum Theil dürfte aber auch eine Spur von magnetischer Nachwirkung vorliegen.

2) Die Frage, ob die Molecularmagnete der Einwirkung der magnetisirenden Kraft ohne oder mit einer Verzögerung folgen, ist schon wiederholt von verschiedenen Forschern experimentell behandelt worden. In jüngster Zeit wurden von Holborn (Sitzungsber. der Berliner Akad., 9. 1896) in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt in dieser Richtung Versuche angestellt. Er findet, dass der Magnetismus sofort in voller Stärke auftritt, sobald die magnetisirende Kraft die volle Stärke erreicht hat. Insofern kann man also sagen, dass die Molecularmagnete momentan oder besser gesagt ohne merkliche Verzögerung der magnetisirenden Kraft folgen. Die meisten der bisher angestellten Versuche betrafen jedoch magnetisirende Kräfte, deren Entwickelung oder Ablauf doch eigentlich ziemlich langsam vor sich geht, und durch die Versuche Holborn's ist diese Frage auch nur für sehr langsam veränderliche

B. Abhängigkeit der magnetischen Nachwirkung der Feldstärke.

Es wurden drei Drähte von je 50 cm Länge und 0,6, 0,5 und 0,2 cm Dicke in verschiedenen Feldern hinsichtlich ihrer magnetischen Nachwirkung untersucht. Alle drei Drähte waren von gleicher Provenienz (steirisches Frischeisen); sie wurden auf einer Kohlengluth geglüht und nach vollständiger Abkühlung untersucht. Bei der Untersuchung in stärkeren Feldern musste die Entfernung des Stabes von der Magnetometernadel grösser genommen werden; bei den stärksten Feldern wurde der grösste Theil der Ablenkung durch die Compensationsspule compensirt, sodass man die Nachwirkungsablenkung noch ganz gut beobachten konnte. Tabelle VI giebt die Resultate.

Tabelle VI.

Feldstärke	Magnetische Nachwirkung in Procenten		
	0,6 cm	0,4 cm	0,2 cm
0,047	22	23	20
0,163	18	16	11
0,442	9,5	8,2	6,6
1,07	5,8	5,4	4,2
3,00	2,6	1,8	0,6
8,27	0,3	0,0	0,0

Wie man aus der Tabelle VI ersieht, nimmt die Nachwirkung bei allen drei Stäben mit der Feldstärke ab, und zwar um so schneller, je dünner der Draht ist. Danach müsste sich bei recht massiven Eisenkernen die Nachwirkung auch bei hohen Feldern bemerkbar machen. Vielleicht ist ein Theil

magnetisirende Kräfte entschieden. In den electrischen Schwingungen, wie sie von Hertz zuerst beobachtet wurden, haben wir ein Mittel, um ausserordentlich rasch wechselnde magnetische Felder zu erzeugen. Die Frage, ob bei diesen rasch wechselnden magnetisirenden Kräften eine Verzögerung auftritt, ist noch nicht ganz erledigt. Einige Versuche, welche ich in dieser Richtung anstellte (vgl. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien **104.** p. 205. 1894) sprechen dafür, dass die Drehungen der Molecularmagnete den magnetisirenden Kräften nicht ganz folgen können.

jener Verzögerung in der Entwickelung des Magnetismus, die man an starken Electromagneten beobachtet hat, doch auch einer magnetischen Nachwirkung und nicht bloss dem hohen Selbstinductionscoefficienten und den Foucault'schen Strömen zuzuschreiben.

C. Abhängigkeit der magnetischen Nachwirkung von der Drahtdicke.

In höheren Feldern ist die magnetische Nachwirkung bei dicken Drähten entschieden grösser als bei dünnen. Bei der Feldstärke von 0,047 abs. E. konnte ich für die Drahtdicken zwischen 0,8 bis 0,2 cm keinen regelmässigen Einfluss bemerken. Jedenfalls macht sich hier die Art des Ausglühens viel mehr bemerkbar als die Drahtdicke. In dieser Richtung müssen weitere Untersuchungen einen genauen Aufschluss bringen. Dabei wird auf das gleichmässige Ausglühen ein besonderes Augenmerk zu richten sein.

Nach v. Helmholtz[1]) soll sehr dünner Eisendraht (Blumendraht) die Magnetisirung ohne zeitliche Verzögerung annehmen. Der nachfolgende Versuch den ich jedoch nicht für absolut entscheidend ansehe, scheint dafür zu sprechen, dass auch sehr dünne Drähte eine magnetische Nachwirkung zeigen. Es wurden 80 dünne Eisendrähte (Blumendraht von 0,03 cm Dicke) zu einem Bündel gebunden, ausgeglüht und sodann hinsichtlich der Nachwirkung in den Feldern 0,047 und 0,163 untersucht.

In beiden Fällen erhielt ich für die Nachwirkung 10 Proc. Die einzelnen Drähte des Bündels waren gegenseitig nicht isolirt, und da lässt sich einwenden, dass sich das Bündel doch wie ein massiver Stab verhält. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, dass die Innigkeit der Berührung so gross war, wie bei einem massiven Stab; es ist eher anzunehmen, dass thatsächlich auch Drähte von 0,03 cm Dicke eine magnetische Nachwirkung zeigen.

1) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 83. p. 18.

D. Einfluss starker Magnetisirung auf die magnetische Nachwirkung.

Um zu sehen, ob die magnetische Nachwirkung nicht etwa durch starke, vorangehende Magnetisirungen vermindert oder gar vernichtet wird, habe ich einige Drähte in einem starken Felde von 120 abs. E. 50 mal hin- und hermagnetisirt und dann wieder bezüglich der Nachwirkung untersucht. Ein 0,6 cm dicker Stab zeigte im Felde von 0,047 E. 22 Proc. vor und 21,5 Proc. nach der Magnetisirung. Bei einem anderen, 0,6 cm dicken Stabe waren die entsprechenden Werthe 22 und 22 Proc., bei 0,2 cm dickem Drahte 15 bez. 17 Proc. Ein Einfluss der vorausgegangenen Magnetisirung ist also nicht zu constatiren.

E. Die zeitliche Aenderung der Nachwirkung.

Einige Versuche, welche ich mit der hier verwendeten Drahtsorte vor mehreren Jahren angestellt hatte, liessen mich vermuthen, dass das Eisen die Erscheinung der magnetischen Nachwirkung nach und nach ganz verliert, selbst wenn es vollkommen ruhig liegt. Um in dieser Beziehung einigen Aufschluss zu erhalten, habe ich drei Stäbe untersucht.

Tabelle VII.

Datum	Magnetische Nachwirkung in Procenten		
	0,8 cm	0,6 cm	0,4 cm
8./1.	19	50	22
8./1.	22	51	30
9./1.	19	44	23
12./1.	19	36	21
18./1.	14	38	19
24./1.	16	37	19
2./2.	12	36	18
12./2.	9	28	15
26./3.	8	25	9
27./3.	5	21	9
28./3.	7	23	10

Die Länge war bei allen gleich 50 cm. Die Dicke war bez. 0,8, 0,6 und 0,4 cm. Diese drei Stäbe wurden alle zu gleicher Zeit ausgeglüht und dann sofort hinsichtlich ihrer Nachwirkung untersucht. Diese Untersuchung wurde später zu verschiedenen Zeiten wiederholt. Tabelle VII giebt die Resultate.

Von den beiden Beobachtungen am 8./1. wurde die erste gleich nach dem Ausglühen, die zweite 7 Stunden später gemacht. Die bei der ersten Beobachtung gefundenen Werthe sind etwas kleiner als die zweiten; es kann sein, dass die Drähte zur Zeit der ersten Beobachtung doch noch nicht ganz abgekühlt waren. Vom 8./1. bis Ende März fallen die beobachteten Werthe der magnetischen Nachwirkung (bis auf wenige Abweichungen, die Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind) ganz merklich; es ist daher klar, dass die magnetische Nachwirkung nur eine vorübergehende Erscheinung ist, welche sich bei frisch ausgeglühten Eisendrähten zeigt.

Die Resultate dieser Untersuchungen lassen sich, wie folgt, zusammenfassen:

Die magnetische Induction, welche bei langen, ausgeglühten Drähten aus weichem Eisen in schwachen Feldern beobachtet wird, setzt sich aus zwei Theilen zusammen, eine Thatsache, die schon von Ewing und Lord Rayleigh (l. c.) festgestellt wurde. Der eine Theil folgt ohne merkliche Verzögerung dem Entstehen oder Verschwinden der magnetisirenden Kräfte; der zweite Theil beginnt nach Ablauf des ersten und entwickelt sich sehr langsam, sodass die Magnetisirungsintensität oft erst nach einigen Minuten den vollen Werth erreicht. Diese Erscheinung einer zeitlichen Verzögerung der Magnetisirung wurde als „Kriechen“ oder „zähe Hysteresis“ bezeichnet; hier wird sie „magnetische Nachwirkung“ genannt.

Die procentische magnetische Nachwirkung zeigt sich hauptsächlich nur in schwachen Feldern; sie nimmt mit der Feldstärke ab, und zwar um so schneller, je dünner der untersuchte Draht ist.

Eine regelmässige Abhängigkeit der magnetischen Nachwirkung von der Drahtdicke konnte, vermuthlich wegen des ungleichen Ausglühens nicht nachgewiesen werden.

Starke Magnetisirungen der Drähte beeinflussen deren magnetische Nachwirkung in keiner Weise.

Die magnetische Nachwirkung ist eine vorübergehende Erscheinung, welche gleich nach dem Ausglühen der Drähte am kräftigsten auftritt, dann aber immer mehr und mehr abnimmt.

(Eingegangen am 1. Juli 1897.)

6. *Die Magnetisirung eines Ringes durch eine theilweise Bewickelung; von J. Sauter.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—2.)

I.

Als Grundlage der Theorie des magnetischen Kreislaufes kann man folgende experimentellen Untersuchungen betrachten:

1. Einige Experimente von Oberbeck[1]), aus dessen Schrift über Fortpflanzung der magnetischen Induction entnommen; dieselben bezogen sich auf einen theilweise bewickelten Ring und ergaben für einen bewickelten Bogen von 26° einen Unterschied von nur 9 Proc. zwischen dem maximalen und dem minimalen Werthe des Kraftflusses am Umfang des ganzen Ringes. (Mit Kraftfluss bezeichne ich kurzweg das Flächenintegral der Induction über einen Querschnitt des magnetischen Kreislaufes.)

2. Einige Experimente von v. Ettingshausen[2]), ebenfalls über die Streuung an einem theilweise bewickelten Ringe, speciell zur Prüfung einer Formel von Boltzmann[3]); es zeigte sich für eine kleinere magnetisirende Kraft eine weitaus grössere Differenz des Kraftflusses als bei den Oberbeck'schen Versuchen; für eine grössere Kraft wurde diese Differenz geringer.

3. Eingehendere Messungen über den Verlauf der Streuung bei grossen Kräften an einem geschlitzten, total bewickelten Ringe von H. Lehmann[4]); es wurde insbesondere die Schlitzweite variirt; im grossen und ganzen zeigte sich auch eine weitaus grössere Streuung als bei den Oberbeck'schen Versuchen.

Wünschbar erscheint nun eine Untersuchung des *Einflusses der Dimensionen des Ringes.*

Auf Anregung von Hrn. H. F. Weber unternahm ich eingehendere Versuche über die *Vertheilung des Kraftflusses*

1) Oberbeck, Habilitationsschrift, Halle 1878.
2) v. Ettingshausen, Wied. Ann. 8. p. 554.
3) Boltzmann, Wiener Anzeiger Nr. 22. 1878.
4) H. Lehmann, Wied. Ann. 48. p. 406.

an zwei geschlossenen, theilweise bewickelten Ringen von verschiedenen Dimensionsverhältnissen und untersuchte speciell den *Verlauf der Streuung bei variabler Stärke des magnetisirenden Stromes.*

Zur Verfügung standen mir zwei Ringe von beinahe quadratischem Querschnitte, mit zwei Seiten parallel zur Ringaxe; der erste bestand aus dünnem Eisendrahte, der zweite aus gestanzten Blechlamellen.

Die Dimensionen betrugen

beim ersten Ringe: Radius R des Mittelkreises 19,92 cm, Breite des Querschnittes in axialer Richtung 2,90 cm, Breite des Querschnittes in radialer Richtung 2,93 cm;

beim zweiten Ringe: $R = 7,50$ cm, Querschnittsbreite in axialer Richtung 2,82 cm, in radialer Richtung 3,00 cm.

Die magnetisirende Bewickelung erstreckte ich successiv über den ganzen, den halben, den vierten und den achten Theil des Umfanges; die Anzahl der Windungen betrug

beim ersten Ringe:

für	Bewickelung	über	den ganzen Umfang	306
„	„	„	den halben Umfang	230
„	„	„	einen Quadranten	153
„	„	„	einen Bogen von 45°	115

beim zweiten Ringe:

für	Bewickelung	über	den ganzen Umfang	164
„	„	„	den halben Umfang	75
„	„	„	einen Quadranten	48
„	„	„	einen Bogen von 45°	35.

Das inducirte System bestand bei jedem Ringe aus zwei längs des Umfanges verstellbaren Spulen. Beim ersten Ringe hatten die Spulen je 318 Windungen; ihre Breite betrug 2,8 cm, ihre Höhenausdehnung bis 1,8 cm über die Eisenfläche. Beim zweiten Ringe hatte jede Spule 100 Windungen; die Breite betrug 1,4 cm, die Höhenausdehnung bis 1,6 cm über die Eisenfläche. Zwei solche „Localspulen" ermöglichen eine bequemere experimentelle Vergleichung der Kraftflüsse an zwei verschiedenen Querschnitten.

Auf die Messmethode brauche ich nicht einzugehen; durch den ersten Ausschlag des ballistischen Galvanometers wurde

der bei plötzlicher Commutirung des magnetisirenden Stromes inducirte electromotorische Impuls beobachtet; die Stärke des magnetisirenden Stromes wurde an der Tangentenboussole abgelesen; zur Aichung des Galvanometers diente ein Paar benachbarter kreisförmiger Spulen von bekanntem gegenseitigen Inductionscoefficienten.

Für jeden Ring bestimmte ich nun, abgesehen von der sich bei totaler Bewickelung ergebender Magnetisirungscurve:

1. Den Verlauf des maximalen Kraftflusses $\mathfrak{G}_{max}$ und der „Streuung" $\mathfrak{G}_{max} - \mathfrak{G}_{min} / \mathfrak{G}_{max}$ bei zunehmender Stärke des magnetisirenden Stromes.

$\mathfrak{G}_{max}$ entspricht dem mittleren Querschnitt des bewickelten Bogens, $\mathfrak{G}_{min}$ der diametral gegenüberliegenden Stelle. Für diese Messung wurde eine solche Anordnung getroffen, dass abwechselnd die eine und die andere Localspule, eventuell beide in entgegengesetztem Sinne hintereinander geschaltet werden konnten.

2. Bei constanter Stärke des magnetisirenden Stromes den Verlauf der Variation des Kraftflusses am Umfang des Ringes.

Zu diesem Zwecke wurden beide Localspulen in entgegengesetztem Sinne hintereinander geschaltet und die eine Spule successiv an verschiedene in gleichen Intervallen gewählten Stellen des Umfanges gebracht, während die andere Spule an einer passenden Stelle festgehalten wurde; die Grösse der Intervalle betrug $11^1/_4{}^0$ beim ersten Ringe, 15^0 beim zweiten.

Von den Resultaten der Messungen sind in beiliegender Tafel graphisch dargestellt:

1. Die sogenannte Magnetisirungscurve, mit der magnetisirenden Kraft K als Abscisse und dem specifischen Momente M des Ringkörpers, d. h. dem magnetischen Momente pro Einheit des Ringvolumens als Ordinate.

2. Die Curven der Streuung bei variabler magnetomotorischer Kraft m; als Ordinate, das Verhältniss $\mathfrak{G}_{max} - \mathfrak{G}_{min} / \mathfrak{G}_{max}$, die Abscissenaxe gemeinsam mit der Magnetisirungscurve.

Die Resultate der Messungen der Variation des Kraftflusses am Umfange stelle ich durch das Ergebniss ihrer Analyse nach F o u r i e r dar; als Anfangsrichtung für die Zählung der querschnittsbestimmenden Winkelcoordinate wurde der

mittlere Querschnitt des bewickelten Bogens genommen; daneben stehen die entsprechenden Werthe der mittleren magnetisirenden Kraft $m/2\pi R$.

Ich habe der Angabe der unmittelbar aufgenommenen Curven der Abhängigkeit von $\mathfrak{G}_{max}$ und m diejenige des „mittleren" durch die Beziehung

$$2\pi\,\mathfrak{G}_{mittl} = \int_0^{2\pi} \mathfrak{G}\,d\omega$$

definirten Kraftflusses vorgezogen; diese Grösse kann aus $\mathfrak{G}_{max}$ abgeleitet werden, mit Hülfe der Streuung und des Variationsgesetzes am Umfange.

Tabelle A.

$\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_0 + \mathfrak{G}_1 \cos\omega + \mathfrak{G}_2 \cos 2\omega + \mathfrak{G}_3 \cos 3\omega + \ldots$

α	$\frac{m}{2\pi R}$	$\frac{\mathfrak{G}_2}{\mathfrak{G}_1}$	$\frac{\mathfrak{G}_3}{\mathfrak{G}_1}$	$\frac{\mathfrak{G}_4}{\mathfrak{G}_1}$
		Erster Ring:		
180°	11,65	−0,0013	−0,0641	
180	7,88	−0,0007	−0,0588	
180	4,91	−0,0007	−0,0583	
180	3,055	−0,0003	−0,0600	
180	1,760	−0,0003	−0,0628	
90	10,14	+0,2460	+0,0602	
90	6,30	+0,2445	+0,0583	
90	4,665	+0,2345	+0,0613	
90	2,85	+0,2455	+0,0549	
90	1,255	+0,2715	+0,0720	+0,0002
45	7,87	+0,3140	+0,1450	+0,0735
45	5,14	+0,3220	+0,1425	+0,0745
45	3,52	+0,3160	+0,1365	+0,0695
45	1,633	+0,3290	+0,1345	+0,0535
		Zweiter Ring.		
90°	10,16	+0,2240	+0,0501	
90	6,19	+0,2245	+0,0469	
90	3,20	+0,2230	+0,0462	
45	7,31	+0,3015	+0,1327	+0,0635
45	4,71	+0,2935	+0,1310	+0,0658
45	2,29	+0,2965	+0,1236	+0,0625

II.

Um die gewonnenen Messungsresultate auch theoretisch interpretiren zu können, habe ich folgende angenäherte Theorie zusammengestellt. Dieselbe ist speciell für die Magnetisirung eines Ringes von quadratischem Querschnitte durch eine theilweise Bewickelung ausgebildet; sie könnte aber leicht für andere Gestalt des Querschnittes und andere Magnetisirungsverhältnisse umgeändert werden.

Ich bezeiche mit R den Radius des Mittelkreises, d. h. des Ortes der Mittelpunkte der Querschnittsquadrate, mit $2c$ die Seitenlänge dieser Quadrate, mit x das „Dimensionsverhältniss“ c/R; die Querschnittsfigur nehme ich derartig gegenüber der Ringaxe orientirt, dass zwei Seiten, die „Mantelseiten“ zu dieser Axe parallel werden.

Als Ausgangspunkt der Vereinfachung benutze ich die Bemerkung, dass, bei nicht allzu grossem x und nicht allzu kleinem bewickelten Bogen α, die vorkommenden Grössen specifisches Moment, electromagnetische Kraft, Induction u. s. w. im Querschnitte sowohl nach Grösse als nach Richtung wenig variiren und dass dafür der Werth am Umfange des Mittelkreises als maassgebend gilt.

Diesen Standpunkt einnehmend, bezeichne ich mit M_t und M_r die peripherische und radiale Componenten des specifischen Momentes am Umfang des Mittelkreises und stelle deren Verlauf durch zwei Fourier'sche Reihen dar:

$$(1)\quad \begin{aligned} M_t &= \mathrm{M}_0 + \mathrm{M}_1 \cos\omega + \mathrm{M}_2 \cos 2\omega + \mathrm{M}_3 \cos 3\omega + \ldots, \\ M_r &= \qquad\; \mathfrak{M}_1 \sin\omega + \mathfrak{M}_2 \sin 2\omega + \mathfrak{M}_3 \sin 3\omega + \ldots; \end{aligned}$$

als Argument ω nehme ich den Winkel zwischen dem laufenden Querschnitt und dem mittleren Querschnitt des bewickelten Theiles, als positive Richtung ω, die Richtung der electromagnetischen Kraft an der Stelle $\omega = 0$; M_t positiv soll der Richtung ω positiv, M_r positiv der centrifugalen Richtung entsprechen.

Dieselbe Darstellungsweise soll für die magnetisirende Kraft K^* und deren Bestandtheile benutzt werden. Ich unterscheide drei Bestandtheile: K, electromagnetische Kraft, herrührend von der stromdurchflossenen Bewickelung; H' und H'', miteinander die „Rückwirkung“ H der magnetischen Endflächen

bildend; H'' wäre durch das Vorhandensein von M_r und H' durch die Veränderlichkeit von M_t mit ω bedingt.

Ich erinnere noch an die bekannten Beziehungen für die Entwickelung einer periodischen Function $f(\omega)$ in eine Fourier'sche Reihe:

$$f(\omega) = A_0 + \Sigma (B_p \cos p\,\omega + C_p \sin p\,\omega),$$

$$2\pi A_0 = \int_0^{2\pi} f(\omega)\, d\omega, \qquad \pi B_p = \int_0^{2\pi} f(\omega) . \cos p\,\omega . d\omega,$$

$$\pi C_p = \int_0^{2\pi} f(\omega) \sin p\,\omega . d\omega.$$

Ich betrachte zunächst die electromagnetische Kraft und zwar im Falle einer einzigen magnetisirenden Windung an der Stelle $\omega = 0$; i wäre die Stromstärke.

Ist x klein, so wird der Mittelkreis ungefähr mit einer electromagnetischen Kraftlinie zusammenfallen, d. h. $\overline{K}_r$ wird überall sehr klein gegenüber $\overline{K}_t$ bleiben; das immer positiv bleibende $\overline{K}_t$ wird einen sehr grossen maximalen Werth für $\omega = 0$ bekommen, mit wachsendem ω sehr rasch fallen, um bei $\omega = \pi$ einen sehr kleinen maximalen Werth zu erreichen.

Daraus folgt, dass die ersten Coefficienten der Fourier'schen Cosinusreihe für $\overline{K}_t$ nur sehr langsam abnehmen werden, was am besten mittels der Betrachtung der Beziehung

$$\pi B_p = \int_{-\pi}^{+\pi} f(\omega) \cos p\,\omega . d\omega$$

einzusehen ist. Hat die Function $f(\omega)$ nur in der Gegend $\omega = 0$, d. h. in der Gegend $\cos p\,\omega = 1$, einen bedeutenden Werth, so ist das Integral für kleinere p wenig von

$$\int_{-\pi}^{+\pi} f(\omega)\, d\omega$$

verschieden, d. h. vom doppelten Werthe des constanten Gliedes; letzteres kann ohne weiteres angegeben werden, wenn bemerkt wird, dass

$$R \int_{-\pi}^{+\pi} \overline{K}_t\, d\omega$$

die magnetomotorische Kraft $4\pi i$ darstellt.

Für die genaue Entwickelung von $\overline{K}_t$ ist Gebrauch zu machen von der Formel

$$\overline{K}_t = \frac{i}{R} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} \int\limits_{-c'}^{+c'} \int\limits_{-c'}^{+c'} \frac{T}{R+y}\, dy\, dz,$$

wo

$$T = \frac{1}{\sqrt{R^2 + (R+y)^2 + z^2 - 2R(R+y)\cos\omega}},$$

in der Weise, dass T in der Form einer Fourier'schen Reihe eingeführt wird. Diese Grösse T wäre die reciproke Distanz des durch ω definirten Punktes des Mittelkreises von dem in der Ebene $\omega = 0$ durch seinen Abstand $R + y$ von der Ringaxe und seine Höhe z über die Ebene des Mittelkreises bestimmten Punkte.

Die Seitenlänge des durch die Windung gebildeten Quadrates habe ich mit $2c'$ bezeichnet; es wäre $c' > c$.

Zu dieser Formel gelangt man, wenn man die stromführende Windung durch eine äquivalente magnetische Doppelfläche ersetzt, deren Belegungen auf zwei unendlich nahe Querschnittsebenen vertheilt wären; die Oberflächendichte auf der in die Richtung ω positiv fallenden Nordbelegung wäre $(i)/(R+y)R\,\delta\omega$ im Abstande $R + y$ von der Ringaxe, wo $\delta\omega$ den Winkel der Belegungsflächen bezeichnet.

Im Folgenden soll für die Entwickelung von $\overline{K}_t$ die Schreibweise

$$\overline{K}_t = \frac{i}{R} \sum (k_p \cos p\,\omega)$$

benutzt werden, wo die Zahlen k_p Functionen von $x' = c'/R$ wären; es würde $k_0 = 2$, und angenähert $k_1 = k_2 = k_3 = \ldots = 4$.

Der Uebergang von $\overline{K}_t$ auf das dem bewickelten Bogen α entsprechende K_t erfolgt dadurch, dass an Stelle von $i\ (J)/(\alpha)\, d\,\alpha_0$, an Stelle von ω $\omega - \alpha_0$ gesetzt und von $\alpha_0 = -\alpha/2$ bis $\alpha_0 = \alpha/2$ integrirt wird; aus $\cos p\,\omega$ wird somit

$$\frac{2}{p} \sin \frac{p\,\alpha}{2} \cos p\,\omega,$$

und für K_t ergiebt sich

(2) $$R\,K_t = 2J + J \sum \frac{\sin \frac{1}{2} p\,\alpha}{\frac{1}{2} p\,\alpha}\, k_p \cos p\,\omega.$$

J wäre ein Zeichen für Ni, wo N die Anzahl der Windungen bedeute.

Für die Entwickelung von $\overline{K}_r$ in die Form

$$\overline{K}_r = \frac{i}{R} \sum (\mathfrak{k}_p \sin p\,\omega)$$

kann ein analoger Weg eingeschlagen werden; es wäre die Formel

$$\overline{K}_r = i \frac{\partial}{\partial\,\omega} \int_{-c'}^{+c'} \int_{-c'}^{+c'} \frac{T'\,d\,y\,d\,z}{R+y}$$

zu benutzen, wo T' aus T mittels folgender Operationen abgeleitet werden kann: man ersetzt y durch $r - R$, derivirt partiell nach R und ersetzt wieder r durch $R + y$.

Der Uebergang von $\overline{K}_r$ auf K_r erfolgt wie der Uebergang von $\overline{K}_t$ auf K_t und führt zur Formel

$$(2) \qquad R\,K_r = J \sum \frac{\sin \frac{1}{2}\,p\,\alpha}{\frac{1}{2}\,p\,\alpha}\,\mathfrak{k}_p \sin p\,\omega.$$

Ich gehe jetzt zur Betrachtung der Rückwirkung H über, welche durch das Vertheilungsgesetz der Magnetisirung M bestimmt wird.

Dabei will ich folgende Annahmen über die kleinen Veränderungen der Magnetisirung im Laufe des Querschnittes benutzen:

1. Die Grösse der peripherischen und der radialen Componenten der Magnetisirung variire umgekehrt proportional dem Abstande von der Ringaxe; M_t, M_r wären nun die Werthe am Mittelpunkt des Querschnittes.

2. Die bei Unveränderlichkeit im Querschnitte überall normal zur Querschnittsebene bleibende Componente M_t soll nur noch am Mittelpunkte normal bleiben, an einem anderen Punkte bekomme sie eine kleine, dem Abstand vom Mittelpunkte proportionale Neigung; die verlängerten Richtungen sollen jedoch die Mittelpunktsnormale treffen; der Proportionalitätsfactor für die Neigung soll so gewählt werden, dass die Magnetisirung M_t solenoidale Vertheilung bekomme.

Diese Annahmen ergeben sich aus der Ueberlegung, dass die Magnetisirung nahezu solenoidal vertheilt ist, und dass ihre Niveauflächen wenig gegen die Querschnittsebenen geneigt

bleiben und endlich, dass die Magnetisirungslinien Neigungsvariationen wie die Kraftlinien eines durch weit entfernte Massen bedingten Kraftfeldes zeigen.

Die Dichtigkeitsvertheilung der Endflächen kann somit folgendermaassen ausgedrückt werden:

Jede Seite eines durch zwei unendlich benachbarte Querschnitte begrenzten quadratförmigen Stückes der Ringoberfläche ist gleichförmig mit magnetischer Masse geladen; die Ladungsmenge pro Längeneinheit beträgt

$$-\frac{c}{2}\frac{d M_t}{d \omega} \cdot \delta \omega$$

auf den zur Ringaxe senkrechten Seiten, und

$$\left(\pm M_r R - \frac{c}{2}\frac{d M_t}{d \omega}\right) \delta \omega$$

auf der äusseren, bez. inneren Mantelseite; $\delta \omega$ wäre der Winkelabstand der Begrenzungsquerschnitte.

(Das Flächenintegral der Magnetisirung über diesen Ringausschnitt wird dadurch gleich Null, zur Erfüllung der Solenoidalitätsbedingung).

Die Berechnung der mit H' bezeichneten Rückwirkung wird nun durch Zurückführung auf die Berechnung der Fernwirkung $\overline{H'}$ des mit der gleichförmigen Ladung λ pro Längeneinheit belegten Umfanges des Querschnittel $\omega = 0$ möglich. Es ergeben sich dabei die den früheren analogen Formeln

$$\overline{H'_t} = \frac{2\lambda}{c} \sum \left(\frac{1}{p} h'_p \sin p \omega\right)$$

$$= -\frac{\lambda}{R}\frac{\partial}{\partial \omega}\int_{-c}^{+c} \Big(\underset{y=c}{T} d z + \underset{y=-c}{T} d z + \underset{z=c}{T} d y + \underset{z=-c}{T} d y\Big),$$

$$\overline{H'_r} = \frac{2\lambda}{c} \sum \left(\frac{1}{p} \mathfrak{h}'_p \cos p \omega\right)$$

$$= -\frac{\lambda}{R}\int_{-c}^{+c} \Big(\underset{y=c}{T'} d z + \underset{y=-c}{T'} d z + \underset{z=c}{T'} d y + \underset{z=-c}{T'} d y\Big);$$

es wäre leicht einzusehen, dass bei kleinem x die Zahlen h'_p mit wachsendem p wie p^2 zunehmen.

Der Uebergang von $\overline{H'_t}$ auf H'_t erfolgt dadurch, dass an Stelle von λ zunächst

$$-\frac{c}{2}\cdot\frac{d\,(M_p \cos p\,\omega_0)}{d\,\omega_0}\,d\,\omega_0$$

oder

$$\frac{c}{2}\,M_p\,p \sin p\,\omega_0\,d\,\omega_0\,,$$

an Stelle von ω $\omega - \omega_0$ gesetzt und von $\omega_0 = 0$ bis $\omega_0 = 2\,\pi$ integrirt wird, sodann das Resultat über alle Werthe von p summirt wird. Es ergiebt sich

$$H'_t = -\sum \pi\,M_p\,h'_p \cos p\,\omega \tag{3}$$

und analog

$$H'_r = \sum \pi\,M_p\,\mathfrak{h}'_p \sin p\,\omega. \tag{3}$$

Die Berechnung von H'' wird auf die Berechnung der Fernwirkung $\overline{H''}$ eines Systems zweier magnetischen geradlinigen Stücke zurückgeführt: nämlich die beiden Mantelseiten des Querschnittes $\omega = 0$, die äussere mit der gleichförmigen Ladung $+\,\nu$ pro Längeneinheit, die innere mit $-\,\nu$. Die Formeln dafür würden lauten

$$\overline{H''_t} = -\frac{\nu}{R}\sum(h''_p \sin p\,\omega) = \frac{\nu}{R}\,\frac{\partial}{\partial\,\omega}\int_{-c}^{+c}(\underset{y=-c}{T} - \underset{y=c}{T})\,d\,z\,,$$

$$\overline{H''_r} = -\frac{\nu}{R}\sum(\mathfrak{h}''_p \cos p\,\omega) = \nu\sum(\underset{y=-c}{T^r} - \underset{y=c}{T^r})\,d\,z\,.$$

Ueber den Verlauf von $\overline{H''_r}$ und $\overline{H''_t}$ am Umfange des Mittelkreises lässt sich bemerken, dass bei kleinem x der Mittelkreis ungefähr in einer magnetischen Niveaufläche liegt; $\overline{H''_t}$ bleibt daher sehr klein gegenüber $\overline{H''_r}$; man kann auch leicht einsehen, dass die Coefficienten $\mathfrak{h}''_p$ der Cosinusglieder nur langsam abnehmen und ungefähr gleich dem doppelten constanten Gliede werden.

Der Uebergang von $\overline{H''}$ auf H'' würde ergeben

$$H''_t = \sum \mathfrak{M}_p\,\pi\,h''_p \cos p\,\omega\,, \tag{4}$$

$$H''_r = -\sum \mathfrak{M}_p\,\pi\,\mathfrak{h}''_p \sin p\,\omega. \tag{4}$$

Aus diesen Betrachtungen ergiebt sich nun die Möglichkeit der Berechnung der Coefficienten M_p, $\mathfrak{M}_p$, sobald nebst den Daten J/R, α, x, x', die Susceptibilität $\varkappa$ und explicite Ausdrücke der eingeführten Functionen von x gegeben sind.

Ersetzt man nämlich in den Beziehungen

$$M_t = \varkappa(K_t + H'_t + H''_t)$$
$$M_r = \varkappa(K_r + H'_r + H''_r)$$

M_t, M_r durch die Formeln (1), K_t, K_r durch (2), H'_t, H'_r durch (3), H''_t, H''_r durch (4), bemerkt man, dass diese Beziehungen für alle Werthe von ω gelten, dass infolge dessen die Coefficienten von $\cos p\,\omega$, bez. $\sin p\,\omega$ in beiden Gliedern gleich sein müssen, und drückt man diese Bedingung aus, so bekommt man nach M_p und $\mathfrak{M}_p$ lineare Gleichungen.

Eine solche Berechnung mit const. $\varkappa$ würde aber bei Streuungsproblemen nur für diejenige Region der Magnetisirungscurve zulässig sein, welche durch eine den Anfangspunkt der Coordinaten enthaltende Gerade ersetzbar ist; für jede andere Region würde sie, selbst bei geringer Streuung, also am Umfang des Ringes beinahe const. $\varkappa$, für den variablen Theil von M_t unbrauchbar bleiben. Es sollte als Beziehung zwischen Magnetisirung und magnetisirender Kraft eine Annahme von der Form

$$M = \varkappa' K^* + \delta$$

benutzt werden, wo die Constanten $\varkappa'$ und δ so gewählt werden können, dass die dargestellte Gerade irgend einer gewünschten Region entsprechen würde.

Die unmittelbare Durchführung der Rechnung mit der neuen Annahme würde besondere Umstände machen; bemerkt man aber, dass:

1. infolge der Kleinheit von M_r, M_t kaum von M und K_t^* kaum von K^* differiren;

2. die Untauglichkeit der Annahme $\varkappa$ const. durch die Betrachtung von M_t veranlasst wurde und sich nicht auf M_r beziehen kann;

So ersieht man auch die Möglichkeit, jede neue Schwierigkeit zu vermeiden. Man benutze nur die demnach brauchbaren Beziehungen

$$M_t = \delta + \varkappa'(K_t + H'_t + H''_t),$$
$$M_r = \varkappa(K_r + H'_r + H''_r),$$

wo zwischen $\varkappa$, $\varkappa'$, δ der Zusammenhang bestehe, dass

$$\varkappa = \varkappa' + \frac{m}{2\pi R}\delta.$$

Die Gleichungen nach den Coefficienten M_p, $\mathfrak{M}_p$ werden somit

$$\text{(5)} \qquad M_0 = \delta + \varkappa' \frac{2J}{R} = \frac{2J}{R}\varkappa.$$

$$M_p\left(\frac{1}{\varkappa'} + \pi h'_p\right) = \mathfrak{M}_p \pi h''_p + \frac{J}{R} k_p \frac{\sin \frac{1}{2} p\alpha}{\frac{1}{2} p\alpha}$$

$$\mathfrak{M}_p\left(\frac{1}{\varkappa'} + \pi \mathfrak{h}''_p\right) = M_p \pi \mathfrak{h}''_p + \frac{J}{R} \mathfrak{k}_p \frac{\sin \frac{1}{2} p\alpha}{\frac{1}{2} p\alpha}$$

und aus ihrer Auflösung ergiebt sich die Formel

$$\text{(6)} \qquad M_p = \frac{J}{\pi R} \cdot \frac{\sin \frac{1}{2} p\alpha}{\frac{1}{2} p\alpha} \cdot \frac{\left(\frac{1}{\pi\varkappa} + \mathfrak{h}''_p\right) k_p + h''_p \mathfrak{k}_p}{\left(\frac{1}{\varkappa\pi} + \mathfrak{h}''_p\right)\left(\frac{1}{\pi\varkappa'} + h'_p\right) - h''_p \mathfrak{h}'_p}.$$

Bevor ich zur Herleitung der noch fehlenden expliciten Ausdrücke von k_p, $\mathfrak{k}_p$, $h'_p, \ldots$ in Function von x übergehe, will ich aus dem bis jetzt Gewonnenen eine qualitative Discussion der Streuungsverhältnisse am theilweise bewickelten Ringe unternehmen; dabei soll x zwischen den Grenzen 0,05 und 0,20 bleiben.

Zu diesem Zwecke erlaube ich mir, die letzte Formel der Uebersichtlichkeit halber zu vereinfachen, indem ich h'_p durch $p^2 h'_1$, k_p durch 4 ersetze, $\mathfrak{k}_p$ überhaupt vernachlässige und M_t als Maass für den Kraftfluss betrachte; es ergiebt sich nun die Formel

$$\text{(6a)} \qquad 4J \frac{\sin \frac{1}{2} p\alpha}{\frac{1}{2} p\alpha} = R M_p \left(\frac{1}{\varkappa'} + \pi p^2 h'_1\right).$$

Ausserdem, um einen Begriff über die Grössenordnung des Coefficienten h'_1 zu geben, theile ich im voraus mit, dass für $x = 0{,}0732$ (dem ersten meiner Beobachtungsringe entsprechend) $h'_1 = 0{,}0351$ und für $x = 0{,}194$ (dem zweiten Ring entsprechend) $h'_1 = 0{,}155$ die Grösse $\varkappa'$ kann, je nach der Eisensorte und je nach der Region der Magnetisirungscurve Werthe von 20 bis 250 erreichend; maximal wird dieser Werth bei der Inflexionsregion derselben.

Ich will nun folgendes hervorheben:

1. Für $\alpha = 180^0$ findet man eine beinahe sinusförmige Vertheilung des variablen Theiles des Kraftflusses; die Rechnung giebt nämlich, wenn $1/\varkappa'$ klein gegenüber $\pi h'_1$ bleibt,

$$\frac{1}{1^3}\cos\omega - \frac{1}{3^3}\cos 3\,\omega + \frac{1}{5^3}\cos 5\,\omega - \ldots$$

Es ist interessant, dieses Gesetz mit dem Vertheilungsgesetz von K_t zu vergleichen, welches in der Form

$$\frac{1}{1}\cos\omega - \frac{1}{3}\cos 3\,\omega + \frac{1}{5}\cos 5\,\omega - \ldots$$

darstellbar ist; dieselbe eine den constanten Werth $+ \pi/4$ von $\omega = - \pi/2$ über 0 bis $+ \pi/2$ und den constanten Werth $- \pi/4$ von $\omega = + \pi/2$ über π bis $3\,\pi/2$ einnehmende Function.

2. Der Einfluss von J und x auf das Vertheilungsgesetz des variablen Theiles des Kraftflusses ist äusserst gering. Dieser Umstand wird auch durch die Kleinheit von $1/\varkappa'$ gegenüber $h'_1\,\pi$ erklärt. Die Abweichungen von der Sinusform sind am geringsten in der maximalen Region von $\varkappa'$.

3. Zwischen den Vertheilungsgesetzen des variablen Theiles bei verschiedenen α existirt eine einfache Beziehung

$$\frac{\sin\frac{1}{2}\,\alpha}{\sin\frac{1}{2}\,\alpha'} \cdot \frac{M_p : M_1}{M'_p : M'_1} = \frac{\sin\frac{1}{2}\,p\,\alpha}{\sin\frac{1}{2}\,p\,\alpha'}.$$

4. Die Abhängigkeit der Streuung

$$\frac{(M_t)_0 - (M_t)_\pi}{(M_t)_0}$$

von J ist am besten für den Fall $\alpha = 180^0$ zu verfolgen; es ergiebt sich dann der angenäherte Werth

$$\frac{8}{\pi\,\varkappa\left(\dfrac{1}{\varkappa'} + \pi\,h'_1\right)}.$$

Solange $1/\varkappa'$ gegenüber $\pi\,h'_1$ klein bleibt, verläuft diese Grösse wie $1/\varkappa$; der minimale Werth kommt bei $\varkappa_{\max}$ vor; für grosse Kräfte nimmt $\varkappa'$ rascher ab als $\varkappa$ und die Streuung wird gleich Eins (den Messungen von Lehmann entsprechend).

5. Die Zunahme der Streuung bei abnehmendem α könnte auch interpretirt werden, aber in verwickelter Weise; würde man als grobes Maass der Streuung M_1/M_0 annehmen, so würde bei demselben J/R diese Grösse wie $\sin\frac{1}{2}\,\alpha\,/\,\frac{1}{2}\,\alpha$ variiren.

6. Der bedeutende Einfluss von x auf die Streuung ist leicht aus dem über die Werthe von h'_1 mitgetheilten abzuleiten.

7. Der Fehler, der beim Gebrauch der Annahme $\varkappa$ const. zur Berechnung der Streuung sich ergeben würde, wäre von derselben Grössenordnung wie das Verhältniss $\varkappa / \varkappa'$ also unter Umständen 50 Proc.

8. Der durch die Beziehung

$$\mathfrak{G}_{\text{mittl.}} = \frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{2\pi} \mathfrak{G}\, d\omega$$

definirte mittlere Kraftfluss ist von dem Vertheilungsgesetz der inducirenden Windungen kaum abhängig. Diese Eigenschaft erklärt sich durch die Unabhängigkeit von M_0 und α.

III.

Behufs Gewinnung der gewünschten expliciten Formeln muss ein passender Ausdruck für die reciproke Distanz T aufgestellt werden; unmittelbar wäre

$$T = [R^2 + (R+y)^2 + z^2 - 2R(R+y)\cos\omega]^{-\frac{1}{2}}.$$

Ich wähle die Form

$$\pi R T = \sum_0^\infty \left(q_p + Q_p \lg n \frac{y^2+z^2}{(8R)^2}\right)\cos p\,\omega,$$

worin q_p und Q_p Reihen nach den positiven Potenzen der Grössen $\eta = y/R$ und $\zeta = z/R$ bedeuten; die Coefficienten dieser Reihen sind rationale Zahlen.

Schreibt man

$$\pi T = T_0 + 2\sum_1^\infty T_p \cos p\,\omega,$$

so ergiebt sich für T_p das elliptische Integral

$$\int\limits_0^\pi T\cos p\,\omega \, . \, d\omega;$$

reducirt man dasselbe auf die normalen Formen

$$E = \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}\, d\varphi, \quad F = \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}},$$

so bekommt man die Entwickelungen von q_p und Q_p durch Anwendung der bekannten Formeln

$$F = \lg n \frac{4}{k'} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 k'^2 \left\{\lg n \frac{4}{k'} - A'\right\} + \left(\frac{1\,.\,3}{2\,.\,4}\right)^2 k'^4 \left\{\lg n \frac{4}{k'} - A''\right\} + \ldots,$$

$$E = 1 + \frac{1}{2} k'^2 \left\{\lg n \frac{4}{k'} - \frac{1}{1\,.\,2}\right\} + \left(\frac{1}{2}\right)^2 \frac{3}{4} k'^4 \left\{\lg n \frac{4}{k'} - A' - \frac{1}{3\,.\,4}\right\} + \left(\frac{1\,.\,3}{2\,.\,4}\right)^2 \frac{5}{6} k'^6 \left\{\lg n \frac{4}{k'} - A'' - \frac{1}{5\,.\,6}\right\} + \ldots$$

wo

$$A^{(n)} = \frac{2}{1\,.\,2} + \frac{2}{3\,.\,4} + \ldots + \frac{2}{(2n-1)\,2n}$$

für den complementären Modulus $k' = \sqrt{1 - k^2}$ als Argument.

Von der ganzen Berechnung gebe ich nur die Reductionsformel

$$T_{p+1} = \frac{z^2 + y^2 + 2R(R+y)}{2R(R+y)} \cdot \frac{4p}{2p+1} T_p - \frac{2p-1}{2p+1} T_{p-1}$$

und die Entwickelungen von q_p, Q_p bis $p = 4$; ich schreibe

$$q_p = p_{00} + p_{10}\,\eta + p_{20}\,\eta^2 + p_{02}\,\zeta^2 + p_{30}\,\eta^3 + p_{12}\,\eta\,\zeta^2 + p_{40}\,\eta^4 + p_{22}\,\eta^2\zeta^2 + p_{04}\,\zeta^4 \ldots$$

und analog

$$Q_p = \sum P_{m\,n}\,\eta^m \zeta^n.$$

Tabelle B.

	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$
p_{00}	0	-4	$-{}^{16}/_{3}$	$-{}^{92}/_{15}$	$-{}^{704}/_{105}$
p_{10}	$+{}^{1}/_{2}$	$+3$	$+{}^{11}/_{3}$	$+{}^{61}/_{15}$	$+{}^{457}/_{105}$
p_{20}	$-{}^{7}/_{16}$	$-{}^{21}/_{8}$	$-{}^{47}/_{8}$	$-{}^{1451}/_{120}$	$-{}^{6101}/_{280}$
p_{02}	$+{}^{1}/_{16}$	$-{}^{1}/_{8}$	$-{}^{23}/_{8}$	$-{}^{211}/_{24}$	$-{}^{731}/_{40}$
p_{30}	$+{}^{17}/_{48}$	$+{}^{31}/_{12}$	$+{}^{63}/_{8}$	$+{}^{73}/_{4}$	$+{}^{9683}/_{280}$
p_{12}	$-{}^{1}/_{8}$	$+{}^{3}/_{8}$	$+{}^{21}/_{4}$	$+{}^{123}/_{8}$	$+{}^{627}/_{20}$
p_{40}	$-{}^{1775}/_{6144}$	$-{}^{2665}/_{1024}$	$-{}^{89341}/_{9216}$	$-{}^{235225}/_{9216}$	$-{}^{3644685}/_{64512}$
p_{22}	$+{}^{163}/_{1024}$	$-{}^{281}/_{512}$	$-{}^{3757}/_{512}$	$-{}^{13113}/_{512}$	$-{}^{33437}/_{512}$
p_{04}	$-{}^{21}/_{2048}$	$+{}^{31}/_{1024}$	$-{}^{37}/_{1024}$	$-{}^{2433}/_{1024}$	$-{}^{11861}/_{1024}$

	$p = 0$	$p = 0$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$
P_{00}	$-{}^{1}/_{2}$	-1	-1	-1	-1
P_{10}	$+{}^{1}/_{4}$	$+{}^{1}/_{2}$	$+{}^{1}/_{2}$	$+{}^{1}/_{2}$	$+{}^{1}/_{2}$
P_{20}	$-{}^{5}/_{32}$	$-{}^{9}/_{16}$	$-{}^{21}/_{16}$	$-{}^{41}/_{16}$	$-{}^{69}/_{16}$
P_{02}	$+{}^{1}/_{32}$	$-{}^{3}/_{16}$	$-{}^{15}/_{16}$	$-{}^{35}/_{16}$	$-{}^{63}/_{16}$
P_{30}	$+{}^{7}/_{64}$	$+{}^{19}/_{32}$	$+{}^{55}/_{32}$	$+{}^{115}/_{32}$	$+{}^{199}/_{32}$
P_{12}	$-{}^{3}/_{64}$	$+{}^{9}/_{32}$	$+{}^{45}/_{32}$	$+{}^{105}/_{32}$	$+{}^{189}/_{32}$
P_{40}	$-{}^{169}/_{2048}$	$-{}^{625}/_{1024}$	$-{}^{2165}/_{1024}$	$-{}^{5425}/_{1024}$	$-{}^{11305}/_{1024}$
P_{22}	$+{}^{51}/_{1024}$	$-{}^{165}/_{512}$	$-{}^{1005}/_{512}$	$-{}^{3045}/_{512}$	$-{}^{7245}/_{512}$
P_{04}	$-{}^{9}/_{2048}$	$+{}^{15}/_{1024}$	$-{}^{105}/_{1024}$	$-{}^{945}/_{1024}$	$-{}^{3465}/_{1024}$

Zu den gewünschten Formeln für k_p, $\mathfrak{k}_p$, $h'_p \ldots$ führen nun Integrationen von T längs der Seiten oder über die Fläche des Querschnittes $\omega = 0$. Schwierigkeiten kommen nicht vor, sobald bemerkt wird, dass sich für

$$A_m = \int\limits_{-c}^{+c} u^m \operatorname{lgn} \frac{u^2 + c^2}{(8R)^2} \, du$$

und

$$B_{mn} = \int\limits_{-c}^{+c} \int\limits_{-c}^{+c} z^n y^m \operatorname{lgn} \frac{y^2 + z^2}{(8R)^2} \, dy \, dz$$

die speciellen Werthe

$$A_0 = 2c \operatorname{lgn} \frac{x^2}{32} - (4 - \pi) c$$

$$A_2 = \frac{2}{3} c^3 \operatorname{lgn} \frac{x^2}{32} - \left(\frac{\pi}{3} - \frac{8}{9}\right) c^3$$

$$A_4 = \frac{2}{5} c^5 \operatorname{lgn} \frac{x^2}{32} - \left(\frac{52}{75} - \frac{\pi}{5}\right) c^5$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$B_{00} = 4 c^2 \operatorname{lgn} \frac{x^2}{32} - (12 - 2\pi) c^2$$

$$B_{02} = \frac{4}{3} c^4 \operatorname{lgn} \frac{x^2}{32} - \left(\frac{20}{9} - \frac{\pi}{3}\right) c^4$$

$$B_{22} = \frac{4}{9} c^6 \operatorname{lgn} \frac{x^2}{32} = \left(\frac{2\pi}{9} - \frac{4}{9}\right) c^6$$

$$B_{04} = \frac{4}{5} c^6 \operatorname{lgn} \frac{x^2}{32} - \left(\frac{412}{225} - \frac{2\pi}{5}\right) c^6$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

ergeben.

Es ist selbstverständlich, dass vor Beginn der Integration die Form $T/R+y$ in eine Reihe derselben Form wie T zu entwickeln ist.

In Bezug auf die Formeln für $\mathfrak{k}_p$, $\mathfrak{h}'_p$, $\mathfrak{h}''_p$, wäre folgendes hinzuzufügen:

Der Uebergang von T auf T' erfolgt dadurch, dass aus einem Gliederpaar der Form

$$\frac{\eta^m \zeta^n}{\pi R}\left(p_{mn} + P_{mn}\lg n \frac{\eta^2+\zeta^2}{64}\right)$$

ein Ausdruck der Form

$$-\frac{\eta^m \zeta^n}{\pi R^2}\left[\left(p_{mn} + P_{mn}\lg n \frac{\eta^2+\zeta^2}{64}\right)\left(\frac{m}{\eta} + m + n + 1\right) + 2P_{mn}\left(1 + \frac{\eta}{\eta^2+\zeta^2}\right)\right]$$

wird; ferner ergeben sich für

$$C_m = \int_{-c}^{+c} \frac{u^m\, du}{u^2+c^2} \qquad \text{und} \qquad D_{mn} = \int_{-c}^{+c}\int_{-c}^{+c} \frac{y^m z^n}{y^2+z^2}\, dy\, dz$$

die speciellen Werthe

$$C_0 = \frac{\pi}{2c} \qquad C_2 = \left(2 - \frac{\pi}{2}\right)c \qquad C_4 = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{4}{3}\right)c^3$$

$$D_{02} = 2c^2 \qquad D_{04} = \left(\frac{\pi}{2} - \frac{2}{3}\right)c^4 \qquad D_{22} = \left(2 - \frac{\pi}{2}\right)c^4$$

Noch eine Bemerkung ist in Bezug auf die Bildung von k_p zu machen. Das unmittelbare Resultat der Integration

$$\int_{-c}^{+c}\int_{-c}^{+c} \frac{T\, dy\, dz}{R+y}$$

giebt das Potential $N = \Sigma n_p \cos p\,\omega$ des dermaassen mit nordmagnetischer Masse belegten Querschnittes $\omega = 0$, dass die Dichte wie $1/R+y$ variire und gleich 1 im Abstande 1 von der Ringaxe wäre; als Funktion von ω aufgefasst, zeigt sie eine Spitze an der Stelle $\omega = 0$, bleibt aber continuirlich; die erste Derivation nach ω kann somit Glied für Glied vorgenommen werden; sie ergiebt das Potential $S = -\Sigma p\, n_p \sin p\,\omega$

einer magnetischen Doppelfläche vom Momente 1 pro Flächeneinheit des Querschnittes $\omega = 0$, die Südfläche nach der Richtung ω positiv gewendet und das Potential mit dem Anfangswerthe 0 für $\omega = 0$; für $\omega = 2\pi$ wird es aber 4π, sodass eine Discontinuität eintritt und die zweite Derivation nicht mehr Glied für Glied erfolgen darf. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat man nur S in der Form

$$S = 2(\omega - \pi) + \sum \left(\frac{4}{p} - p\,n_p\right) \sin p\,\omega$$

zu schreiben, wo das Glied -2π mit der neuen Reihe die continuirliche Function $S - 2\omega$ darstellt. Die zweite nun Glied für Glied ausgeführte Ableitung ergiebt die Beziehungen

$$k_0 = 2, \quad k_p = 4 - p^2 n_p.$$

Die gewünschten Ausdrücke gebe ich nun in tabellarischer Zusammenstellung (Tabelle C); dass dabei an Stelle von x bei k_p und $\mathfrak{k}_p$ x' eingesetzt werden soll, ist selbstverständlich.

In Tabelle D gebe ich noch die Werthe dieser Grössen k_p, $\mathfrak{k}_p$, h'_p, ... für die meinen Beobachtungsringen entsprechenden x und x'.

Tabelle C.

$$f(x) = \mathfrak{A} + \frac{1}{\pi}(A\,x^2 + B\,x^4 + C\,x^6 + \ldots)\,\mathrm{lgn}\,\frac{32}{x^2} + \frac{1}{\pi}(a\,x^2 + b\,x^4 + c\,x^6 \ldots)$$

$f(x)$	$\mathfrak{A}$	A	B	C	a	b	c
k_0	+2	0	0	0	0	0	0
k_1	+4	− 4	− 3	− 3...	+ 10,28...	+ 10,4...	+ 9...
k_2	+4	−16	− 20	− 29	+ 62,47	+ 77,2	+ 111
k_3	+4	−36	− 75	−146	+169,35	+ 307,4	+ 596
k_4	+4	−64	−208	−509	+337,64	+ 907,8	+2209
h'_1	0	+ 4	+ 2	+ 2	− 14,28	− 6,6	− 6
h'_2	0	+16	+ 24	+ 32	− 78,47	− 84,2	− 122
h'_3	0	+36	+114	+206	−205,35	− 457,7	− 848
h'_4	0	+64	+352	+856	−401,64	−1575,2	−3723
h''_1	0	+ 4	+ 3,5		− 14,28	− 12,4	
h''_2	0	+ 8	+ 17,5		− 39,23	− 70,2	
h''_3	0	+12	+ 56,25		− 68,45	− 258,9	
h''_4	0	+16	+131		−100,41	− 667,5	

$f(x)$	$\mathfrak{A}$	A	B	C	a	b	c
$\mathfrak{f}_1$	0	+ 2	+ 0,75		— π	— 2,6...	
$\mathfrak{f}_2$	0	+ 4	— 2,5		— 11,62...	+ 12,5	
$\mathfrak{f}_3$	0	+ 6	—13,75		— 22,22	+ 79,4	
$\mathfrak{f}_4$	0	+ 8	— 37		— 34,20	+234,4	
$\mathfrak{h}'_1$	0	+ 2	+ 0,5		— 9,14	— 1,5	
$\mathfrak{h}'_2$	0	+ 4	+ 1		— 23,62	+ 7,6	
$\mathfrak{h}'_3$	0	+ 6	+ 1,5		— 40,23	+ 40,3	
$\mathfrak{h}'_4$	0	+ 8	+ 2		— 58,20	+108,5	
$\mathfrak{h}''_1$	+2	— 0,5	+ 0,4...		— 3,36	— 1,3	
$\mathfrak{h}''_2$	+2	— 6,5	— 4,3		+ 20,73	+ 17,8	
$\mathfrak{h}''_3$	+2	—16,5	—25,6		+ 72,97	+103,4	
$\mathfrak{h}''_4$	+2	—30,5	—83,4		+156,26	+357,2	
$\mathfrak{h}''_0$	+1	+ 0,75	+ 0,3		— 1,25	— 1,0	

Tabelle D.

Erster Ring: $x = 0{,}0732$; $x' = 0{,}0792$.

	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$
k_p	2	3,9522	3,8509	3,7204	3,5724
$\mathfrak{f}_p$	0	0,0279	0,0449	0,0575	0,0671
h'_p	0	0,0351	0,1046	0,1886	0,2778
$\mathfrak{h}'_p$	0	0,0141	0,0192	0,0209	0,0205
h''_p	0	0,0351	0,0525	0,0633	0,0703
$\mathfrak{h}''_p$	1,0090	1,9869	1,9388	1,8787	1,8109
	Zweiter Ring; $x = 0{,}194$; $x' = 0{,}225$.				
k_p	2	3,742	3,297	2,818	2,340
$\mathfrak{f}_p$	0	0,159	0,226	0,258	0,278
h'_p	0	0,155	0,386	0,592	0,747
$\mathfrak{h}'_p$	0	0,053	0,047	0,034	0,004
h''_p	0	0,157	0,198	0,205	0,189
$\mathfrak{h}''_p$	1,046	1,920	1,718	1,509	1,314

Es wäre somit möglich, die charakteristische Grösse des als unvollkommener magnetischer Kreislauf betrachteten theilweise bewickelten Ringes, nämlich die „Streuung“

$$\frac{\mathfrak{G}_{max} - \mathfrak{G}_{min}}{\mathfrak{G}_{max}},$$

zu berechnen; der Kraftfluss $\mathfrak{G}$ muss sich aber auf den Eisenquerschnitt beziehen.

Berücksichtigt man die nicht strenge Proportionalität von $\mathfrak{G}$ und M_v, so wird der Werth der Streuung

$$\frac{2(M_1 + M_3 + \ldots)}{M_0 + M_1 + M_2 + M_3 + \ldots}\left(1 + \frac{\delta}{M_{\max}} \cdot \frac{1}{1 + 4\pi\varkappa'}\right),$$

wo $M_{\max}$ das specifische Moment am Querschnitt $\omega = 0$ bezeichnet.

Zum Zwecke der Prüfung der Theorie habe ich durch besondere Nachversuche die Streuung an meinen Beobachtungsringen bestimmt, wenn das inducirte System aus einem unmittelbar über die Eisenfläche gewundenen Drahte besteht. Ich nahm bei jedem Ring je 20 Windungen an den Stellen $\mathfrak{G}_{\max}$ und $\mathfrak{G}_{\min}$.

Die Resultate sind nun in Tab. *E* neben den Resultaten der theoretischen Berechnung eingetragen. Man kann durch Vergleichung mit den Resultaten der zuerst ausgeführten Messungen ein Urtheil darüber gewinnen, welche Bedeutung die Ungleichheit des Eisenquerschnittes und des wegen der Verstellbarkeit grösseren Querschnittes der früheren Localspulen hat.

Tabelle E.

Erster Ring ($\varkappa = 0,0732$, $\varkappa' = 0,0792$).

α	$\frac{m}{2\pi R}$	$\varkappa'$	δ	Streuung berechnet	Streuung beobachtet
180°	11,65	29,5	+228	0,285	0,297
180	7,88	48,0	+ 52	0,283	0,286
180	4,91	81,1	−160	0,323	0,326
180	3,055	76,5	−147	0,505	0,484
180	1,760	28,6	− 20,9	0,653	0,630
90	10,14	32,3	+189	0,400	0,394
90	6,30	55,9	− 6	0,406	0,402
90	4,665	75,5	−129	0,463	0,449
90	2,85	73,1	−135	0,690	0,632
90	1,255	23,3	− 11,3	0,833	0,783
45	7,87	37,0	+138	0,428	0,448
45	5,14	67,8	− 88	0,478	0,479
45	3,52	81,1	−160	0,607	0,588
45	1,633	32,2	− 26,0	0,838	0,797

Zweiter Ring ($x = 0{,}194$, $x' = 0{,}225$).

α	$\frac{m}{2\pi R}$	$\varkappa'$	δ	Streuung berechnet	Streuung beobachtet
180°	12,0	21,70	+489	0,0659	0,0678
180	6,72	54,8	+188	0,0581	0,0556
180	2,85	144,0	−255	0,0819	0,0946
180	1,765	26,1	− 14,0	0,2131	0,2111
90	10,16	31,2	+384	0,0966	0,0956
90	6,19	67,0	+110	0,0822	0,0828
90	3,20	144,0	−255	0,1084	0,1115
90	1,538	20,75	− 8,2	0,3498	0,334
45	7,31	46,9	+243	0,0992	0,103
45	4,71	106,6	− 98	0,0957	0,108
45	2,290	91,8	−127	0,2072	0,236
45	0,955	19,75	− 6,9	0,450	0,500

IV.

Anwendung der Theorie auf den Fall des Gramme'schen Ringes.

Ich will noch zeigen, dass sich die mitgetheilte Theorie auch für die Interpretirung der Erscheinungen im Gramme'schen Ringe eignet und zwar durch Behandlung folgender Specialfälle:

1. die Magnetisirung eines Ringes durch ein homogenes zur Ebene des Mittelkreises parallel gerichtetes Kraftfeld;

2. die Magnetisirung eines total bewickelten Ringes, wenn in einer Hälfte des Umfanges die Stromrichtung gekehrt würde.

Erster Fall. Für die Behandlung des ersten Falles ist an Stelle der electromagnetischen Kraft K die Stärke A des homogenen Feldes einzuführen; um dieselbe Schreibweise für die gesuchte Magnetisirung und die davon abhängige Rückwirkung wie früher zu behalten, fixire man den Querschnitt $\omega = \pi/2$ da, wo die Richtung von A centrifugal wird; endlich werde noch bemerkt, dass die Berechnung, wie auch im zweiten Falle, mit der Annahme $\varkappa$ const. zulässig bleibt.

Die Formeln werden nun

$$A_t = A\cos\omega\,, \quad A_r = A\sin\omega\,,$$

$$M_t = \mathrm{M}\cos\omega = A_t \frac{\left(\frac{1}{\pi\varkappa} + \mathfrak{h}_1'' + h_1''\right)\frac{1}{\pi}}{\left(\frac{1}{\pi\varkappa} + \mathfrak{h}_1''\right)\left(\frac{1}{\pi\varkappa} + h_1'\right) - h_1''\,\mathfrak{h}_1'}\,,$$

$$M_r = \mathfrak{M} \sin \omega = A_r \frac{\left(\frac{1}{\pi \varkappa} + h'_1 + \mathfrak{h}'_1\right)\frac{1}{\pi}}{\left(\frac{1}{\pi \varkappa} + \mathfrak{h}''_1\right)\left(\frac{1}{\pi \varkappa} + h'_2\right) - h''_1 k'_1}$$

Wie die Componenten A_t, A_r, sind also die Componenten M_t, M_r sinusförmig vertheilt, aber mit dem Unterschiede, dass die Amplituden M und $\mathfrak{M}$ ungleich werden, und zwar wird bei kleinem x selbst bei schwachem $\varkappa$ das Verhältniss $\mathfrak{M}/\mathrm{M}$ äusserst gering. In Tab. F gebe ich einige Zahlenwerthe von $\mathfrak{M}/\mathrm{M}$.

An Hand dieser Zahlen kann nun behauptet werden, dass die Magnetisirung beinahe peripherisch gerichtet bleibt, bis in nächster Nähe der Querschnitte $\omega = \pi/2$ und $\omega = 3\pi/2$; damit wird die Anwendbarkeit der Theorie auf vorliegenden Fall gerechtfertigt (vgl. p. 92).

Bestimmteres über den Verlauf der Magnetisirungslinien ergiebt sich noch durch die Betrachtung der sich hier vereinfachenden Ausdrücke

$$\delta_a = \left(\frac{x}{2}\mathrm{M} + \mathfrak{M}\right)\frac{R \sin \omega}{R + e},$$

$$\delta_i = \left(\frac{x}{2}\mathrm{M} - \mathfrak{M}\right)\frac{R \sin \omega}{R - e}$$

der Endflächendichte an der äusseren, bez. inneren Mantelfläche. Je nachdem $\mathfrak{M}/\mathrm{M}$ grösser oder kleiner als $x/2$ ist, haben δ_a und δ_i für dasselbe ω entgegengesetzte oder gleiche Vorzeichen; verfolgt man die Magnetisirungslinien von der inneren Mantelfläche aus, so erreicht man die äussere Mantelfläche im ersten Falle, im zweiten Falle aber nicht. Der erste Fall kann nur bei kleinem x vorkommen, wenn $\varkappa$ einen gewissen von x abhängigen Werth überstiegen hat; für $x = 0{,}0732$ ist dieser Werth schon kleiner als 20; für $x = 0{,}194$ tritt der zweite Fall selbst bei $\varkappa = \infty$ auf.

Betreffend der Betrachtung von M_t gebe ich, um ein Urtheil über die Bedeutung der selbstentmagnetisirenden Wirkung zu ermöglichen, einige Zahlenwerthe der Grösse $\bar{\varkappa}$ an, welche an Stelle von $\varkappa$ in der Beziehung $M_t = \bar{\varkappa} A_t$ auftreten würde (Tab. F). Aus diesen Zahlen ersieht man, dass diese Wirkung mit wachsendem x zunimmt; es dürfte somit von Interesse

sein, zu sehen, wie sich die Zunahme des Kraftflusses mit x verhält. Zu letzterem Zwecke gebe ich noch Zahlenwerthe des bei $A = 1$ und $R = 1$ erreichten Kraftflusses $\mathfrak{g}$ (allgemein wäre $\mathfrak{G} = A R^2 \mathfrak{g}$) (Tab. F).

Tabelle F.

	$x = 0{,}0732.$			$x = 0{,}194.$		
$\varkappa$	$\bar{\varkappa}$	$\frac{\mathfrak{M}}{\mathrm{M}}$	$\mathfrak{g}$	$\bar{\varkappa}$	$\frac{\mathfrak{M}}{\mathrm{M}}$	$\mathfrak{g}$
0	0	1	0,0214	0	1	0,1505
20	6,40	0,0320	1,73	2,06	0,106	3,91
50	7,86	0,0274	2,12	2,20	0,102	4,16
100	8,52	0,0258	2,29	2,24	0,101	4,24
150	8,79	0,0252	2,37	2,26	0,101	4,27
∞	8,79	0,0243	2,365	2,29	0,0996	4,33

Zweiter Fall. Im zweiten Fall bezeichne ich mit N die Anzahl der Windungen auf dem ganzen Umfange, mit $i/2$ die Stromstärke in einer derselben, mit $\omega = \pi/2$ und $\omega = 3\pi/2$ die Querschnitte, bei welchen die Aenderungen der Stromrichtung eintreten, und wähle als Richtung der positiven ω die Richtung der electromagnetischen Kraft am Querschnitte $\omega = 0$; am Querschnitte $\omega = \pi$ wird somit die electromagnetische Kraft gleich gross aber von der Richtung der negativen ω. Dieser Fall entspricht der Magnetisirung des Gramme'schen Ringes durch den Armaturstrom; i wäre die „Stärke des Armaturstromes".

Für die Behandlung ist es nur nöthig, bei der Bildung des Ausdruckes der electromagnetischen Kraft K die Integration zum Uebergang von $\bar{K}$ auf K, einerseits von $3\pi/2$ über 0 bis $+\pi/2$, anderseits von $3\pi/2$ über π bis $\pi/2$ zu erstrecken und beide Resultate zu addiren; dabei muss noch J durch $Ni/4$ ersetzt werden.

Als Ausdruck von K_t ergiebt sich somit

$$K_t = \frac{Ni}{\pi R}\left(k_1 \cos\omega - \frac{1}{3} k_3 \cos 3\omega + \frac{1}{5} k_5 \cos 5\omega - \ldots\right).$$

Vergleicht man denselben mit dem Ausdrucke von K_t im früher betrachteten Falle $\alpha = 180^0$, so kann man sofort einsehen, dass, für $0{,}05 < x > 0{,}2$, die Vertheilung von M_t angenähert durch

$$M_t = \mathrm{M}_1 \left(\frac{1}{1^2} \cos \omega - \frac{1}{3^2} \cos 3\,\omega + \frac{1}{5^2} \cos 5\,\omega - \ldots \right)$$

darstellbar wird, also wenig von der Sinusform abweicht. Vernachlässigt man die Wirkung der höheren Glieder von K_t und vergleicht man mit dem Ausdrucke von M im Falle des homogenen Feldes, so ergiebt sich damit die Bestätigung folgender angenäherten Regel:

„In Bezug auf die magnetisirende Wirkung im Gramme'schen Ringe ist der Armaturstrom einem homogenen Felde von der Stärke $4\,N i/\pi$ äquivalent."

Zürich, den 17. Juni 1897.

(Eingegangen 25. Juni 1897.)

7. *Ueber die Spannung an dem Pole eines Inductionsapparates; von A. Oberbeck.*

(Hierzu Taf. I Fig. 3–6.)

1.

Wird ein Inductionsapparat in Thätigkeit gesetzt, indem man ihn mit einer Kette verbindet und den automatischen Stromunterbrecher spielen lässt, so steigen bei der Schliessung des primären Stromes die Spannungen an den Polen der Inductionsrolle verhältnissmässig langsam bis zu einer geringen Höhe um ebenso wieder herabzusinken, während dieselben bei der Oeffnung sehr schnell ein weit höheres Maximum erreichen, und in kürzester Zeit wieder verschwinden.

Von dieser letzten Spannung hängen diejenigen Wirkungen ab, welche man gewöhnlich von dem Inductionsapparate erhalten will, insbesondere die Länge der Funken an den Polen eines Funkenmikrometers, sodass man die Leistungsfähigkeit eines Inductoriums meist dadurch charakterisirt, dass man die grösste Funkenstrecke — die Schlagweite — angiebt, welche man mit demselben erhalten kann. Dabei ist vorausgesetzt, dass man eine hinreichend starke Kette für den primären Strom benutzt, eine Kette, deren Stärke man andererseits nicht überschreiten darf, ohne die Isolation des Apparates zu gefährden.

Bei den älteren Versuchen über das Inductorium[1]) werden ebenfalls gewöhnlich die Schlagweiten als Maass für die Wirksamkeit desselben in besonderen Fällen angeführt. Dagegen sind mir Angaben über die höchsten Werthe, bis zu welchen die Spannungen an den Polen des Inductoriums ansteigen, nicht bekannt.

Doch könnte man vielleicht daran denken, von den Schlagweiten auf die Spannungsmaxima zurückzuschliessen. Da wir zahlreiche und sorgfältige Untersuchungen über die Funken-

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität IV, 1. p. 351—359. 1885.

strecken und langsamer Electricitätszufuhr durch eine Influenzmaschine und über die entsprechenden Spannungen — die Entladungspotentiale — besitzen, so könnte man aus den Schlagweiten eines Inductoriums nach den eben genannten Versuchen die Maximalspannungen berechnen. Diesem Verfahren stehen indess eine Reihe schwerwiegender Bedenken entgegen.

Nach Versuchen von Jaumann und von anderen[1]) hängen die Schlagweiten ausser von der Beschaffenheit des Funkenmessers und von der auf demselben herrschenden Potentialdifferenz noch von einer Reihe von Umständen ab, von denen ich hier den zeitlichen Verlauf des Potentials hervorheben will, sodass bei schnellen Potentialschwankungen das Entladungspotential klein, bei sehr geringen Veränderungen aber grösser ausfällt.

Da sich in dieser Beziehung kein grösserer Gegensatz denken lässt, als die langsame Ladung durch eine Influenzmaschine und die ausserordentlich schnelle durch den Oeffnungsstrom eines Inductoriums, so würde man bei einer directen Vergleichung der beiden Erscheinungen wahrscheinlich zu wenig zutreffenden Resultaten gelangen.

Ferner ist bekanntlich die Bestimmung der Schlagweite bei einem Inductorium ziemlich unsicher. Entfernt man die Kugeln eines Funkenmessers voneinander, während Funken übergehen, bis zu deren Verschwinden, so erhält man eine grössere Strecke, als wenn man die Kugeln aus grosser Entfernung einander nähert, bis wieder Funken entstehen. Es erklärt sich dies durch die Veränderung der Funkenbahn durch den Funken selbst, indem die Luft für kurze Zeit durch denselben eine Art von Leitungsfähigkeit erhält.

Schliesslich wird die Schlagweite durch manche andere Umstände, z. B. durch ultraviolette Strahlen beeinflusst.

---

1) G. Jaumann, Wien. Ber. **97.** IIa, p. 765—805. 1885; Wied. Ann. **55.** p. 656—683. 1895; E. Warburg, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wissensch. p. 223—236. 1896 und p. 128—136. 1897; R. Swyngedauw, Thèses de docteur. Contribution à l'étude des décharges. Les potentiels explosifs statique et dynamique, Paris 1897; L'éclairage électrique 27. Mars 1897.

Wenn nun auch im Allgemeinen zuzugeben ist, dass die Schlagweite mit der Maximalspannung wächst, so kann erstere nicht verwandt werden, um letztere zu bestimmen, da man den Zusammenhang zwischen beiden nicht kennt. Aus diesem Grunde ist es von grosser Wichtigkeit, die Maximalspannung auf einem anderen Wege neben der Schlagweite zu ermitteln. Ihre Kenntniss gestattet eine Reihe von Schlüssen auf die mannichfaltigen Umstände, von denen sie abhängt. Als solche kommt einerseits der ganze Bau des Inductoriums in Betracht, andererseits — für ein bestimmtes Inductorium — die electromotorische Kraft der Kette, die Stärke des primären Stromes, die Art und Weise der Unterbrechung desselben.

Man kann ferner die oben erwähnte Beziehung zwischen Spannung und Schlagweite zu ermitteln versuchen. Dabei ist man in der Lage mit viel grösseren Spannungen und Schlagweiten zu experimentiren, als bei Versuchen mit constantem Potential, da es bei diesen für hohe Potentiale schwer hält, eine genügende Isolation zu erhalten. Ist man doch bei statischen Versuchen nur bis zu Schlagweiten von 4 cm gegangen[1]), welche bei Kugeln von 0,25 cm Radius Potentialdifferenzen von 25000—30000 Volt entsprechen, während bei hohen Spannungen selbst die Schätzungen der Grössenordnung weit auseinandergehen[2]).

Schliesslich kann man überhaupt alle Wirkungen des Inductoriums viel genauer charakterisiren, wenn man im Stande ist, die Maximalspannung desselben anzugeben.

2.

Die Messung der Maximalspannung ist keine leichte Aufgabe, da die meisten hier etwa in Betracht kommenden Methoden versagen. Die Bestimmung des ganzen Inductionsstromes durch ein Galvanometer giebt nur den Mittelwerth der gesammten electromotorischen Kraft. Wendet man dazu ein Electrodynamometer an, so erhält man den Mittelwerth

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 213. 1893.

2) l. c. p. 231. A. Heydweiller führt an, dass E. Thompson bei einer Schagweite von 80 cm eine Potentialdifferenz von 500000 Volt annimmt, während er selbst dieselbe auf noch nicht 100000 Volt schätzt.

des Quadrats der Spannung. Zu demselben Resultat würde man mit einem Electrometer gelangen.

In allen diesen Fällen müsste man eine genauere Kenntniss über den zeitlichen Verlauf der Spannung besitzen, wenn man daraus die Maximalspannung berechnen wollte. Noch complicirter wird die Frage, wenn es sich nicht um *einen Inductionsstoss*, sondern um das *gleichmässig functionirende Inductorium* handelt. Andere von R. Colley[1]) kurz angedeutete Methoden sind meines Wissens bis jetzt noch nicht benutzt worden.

Das von mir angewandte Verfahren, zu dessen Beschreibung ich nunmehr übergehe, beruht auf Benutzung der Spitzenwirkung. Dieselbe ist vor kurzem von Precht[2]) eingehender untersucht worden. Dabei war die Spitze an einem isolirten Conductor befestigt, welcher langsam durch Electricitätszufuhr geladen wird, während man gleichzeitig das Potential auf demselben beobachtet. Hat letzteres eine bestimmte Höhe erreicht, so beginnt der Ausfluss aus der Spitze. Bei gleichbleibender Beschaffenheit der Spitze, sowie bei Vermeidung einer Reihe von Einwirkungen auf den Vorgang, hat das Ausflusspotential stets einen und denselben Werth, welcher in den meisten Fällen für positive Ladung höher liegt als für negative.

Man kann solchen Versuchen noch verschiedene andere Anordnungen geben.

a) Die Nadel sei in der Nähe eines Conductors aufgestellt, die Spitze demselben zugekehrt. Bei langsamer Steigerung der Ladung des Conductors beginnt der Ausfluss bei einem bestimmten Potential auf demselben infolge der Influenzwirkung auf die Spitze.

b) Der Conductor wird mit einer constanten Ladung versehen und die Spitze aus grosser Entfernung demselben genähert. Bei einer gewissen Entfernung lässt sich wieder die beginnende Entladung erkennen.

Diese letzte Anordnung habe ich für meine Versuche verwerthet. Bei einfachen Formen des Conductors kann man dann das Potential berechnen, welches an der Spitze herrscht,

---

1) R. Colley, Wied. Ann. **44**. p. 131, 1891.

2) J. Precht, Wied. Ann. **49**. p. 150—183. 1893.

wenn dasjenige des Conductors bekannt ist. Besteht derselbe aus einer Kugel vom Radius R und ist die Entfernung der Spitze vom Kugelmittelpunkt r, so ist das Entladungspotential an der Spitze:

$$V' = V\frac{R}{r},$$

wenn V dasjenige des geladenen Conductors und r die beobachtete Entfernung ist.

Wird derselbe Conductor, anstatt ihn mit einer constant geladenen Flasche zu verbinden, isolirt an den einen Pol eines Inductoriums angeschlossen, während der andere Pol desselben zur Erde abgeleitet ist, so beginnt ebenfalls bei einer bestimmten Entfernung der Ausfluss aus der Spitze, wenn der Apparat in gleichmässigem Gange ist.

Man hat es hierbei allerdings nicht mehr mit einem zeitlich constanten Kraftfeld zu thun. Vielmehr erreicht dasselbe nur einige Mal in der Secunde auf kurze Zeit seinen Maximalwerth. Da aber *kein* Ausfluss aus der Spitze erfolgt, bevor das Kraftfeld an derselben eine gewisse Höhe erreicht, so darf man vielleicht annehmen, dass es hierbei auf die Zeitdauer des Potentials nicht ankommt, sondern nur auf die Höhe desselben.

Ich habe mich über diese Frage durch Versuche der verschiedensten Art zu orientiren versucht und bin zu der Ueberzeugung gekommen, dass dies wirklich der Fall ist, dass also zur Einleitung der Entladung aus der Spitze gleich hohe, statische und schnell veränderliche (dynamische) Potentiale erforderlich sind.

Der Beginn der Entladung wird dadurch constatirt, dass man die Spitze mit einem Electrometer verbindet und die erste *andauernde* Ablenkung derselben beobachtet.

Bei Annäherung der Spitze an den statisch geladenen Conductor bleibt die Nadel des Electrometers zunächst auf dem Nullpunkt. Bei einer bestimmten Entfernung erfolgt ein kleiner Ausschlag, welcher wieder verschwindet, wenn man die Spitze fortrückt. Derselbe rührt von einer schwachen Influenzwirkung her. Geht man mit der Spitze noch etwas näher heran, so wächst die Ablenkung erheblich und erhält sich auch bei der Entfernung. Ich habe es stets als Merkmal eines

wirklich erfolgten Ausflusses angesehen, wenn die Nadel des Electrometers[1]) bis zu dem zweiten Theilstrich (200 Volt) gegangen war.

Ist der Conductor mit dem isolirten Pol des Inductionsapparates verbunden, so verläuft der Vorgang in ganz ähnlicher Weise. Auch hier wird ein Ausschlag von 200 Volt als Beginn der Entladung angesehen.

Dass die schwache Ladung des Schliessungsstromes von entgegengesetztem Vorzeichen dabei keine Rolle spielen kann, übersieht man leicht. Ist das Potential des statisch geladenen Conductors bekannt, und die kritische Entfernung der Spitze von demselben gemessen und erfolgt bei *derselben* Entfernung der Ausfluss bei Verbindung des Conductors mit dem Pol des Inductoriums, so habe ich angenommen, dass das Spannungsmaximum desselben dem statischen Potential gleichkommt.

Hierfür sprechen die folgenden Gründe.

Das Entladungspotential ist in dem statischen Kraftfeld verschieden für positive und negative Electricität und zwar für erstere kleiner als für letztere. Ein Gleiches ist bei dem veränderlichen Kraftfeld der Fall. Berechnet man die Maximalspannungen einzeln durch Vergleich der entsprechenden positiven und negativen Potentialwerthe, so erhält man in beiden Fällen die gleichen Werthe, wenigstens immer dann, wenn keine Gründe vorliegen, um thatsächliche Verschiedenheit der beiden $\pm$ Potentiale ist anzunehmen.

Auch bei Anwendung verschiedener Spitzen erhält man dieselbe Spannung unter gleichen Verhältnissen.

Endlich wurden Versuche angestellt, bei welchen die volle Spannung des Inductoriums beobachtet wurde und solche Versuche, bei denen dieselbe auf einen gewissen Bruchtheil heruntergesetzt war. Dies erreichte ich entweder durch Verbindung des isolirten Poles mit dem abgeleiteten durch einen grossen Flüssigkeitswiderstand, oder durch Verbindung des isolirten Poles mit der inneren Belegung einer Leydener Flasche, deren äussere Belegung abgeleitet war. In beiden Fällen wird nicht allein die Spannung des Inductoriums kleiner. Es

1) Es wurde hier stets ein empfindliches Braun'sches Electrometer benutzt.

wird jedenfalls auch der zeitliche Verlauf derselben verändert. Die Spannungsmaxima wurden wieder aus den correspondirenden, statischen Versuchen berechnet. Sie zeigten unter den verschiedensten Umständen, bei Veränderung des primären Stromes, die gleichen Verhältnisse.

Hiernach glaube ich allgemein annehmen zu dürfen, dass die berechneten Spannungen den an den Polen wirklich erreichten sehr nahe kommen. Sie könnten sich sonst von denselben nur durch einen etwa von der Potentialschwankung abhängigen Factor unterscheiden. Auch dies halte ich nicht für wahrscheinlich und zwar auf Grund weiterer Versuche, zu deren Besprechung ich übergehe.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf Spannungen, deren Höhe in das Bereich der statisch beobachteten Potentiale fielen. Letztere konnten indess andauernd nur auf 30000—40000 Volt gesteigert werden. Bei grossen Inductorien gehen die Spannungsmaxima jedenfalls weit über diese Grenze hinaus. Ich musste daher auf ein Mittel denken, auch diese noch messen zu können. Dies geschah in der folgenden Weise. Das Inductorium wurde zuerst mit einer Kette von geringer Spannung betrieben, sodass die Secundärspannungen direct aus den statischen Potentialen berechnet werden konnten. Hierauf wurde die Secundärspannung noch herabgesetzt durch die früher besprochene Verbindung des isolirten Poles mit der Leydener Flasche. Derartige Versuche wurden wiederholt mit einer Reihe von zunehmenden Spannungen der primären Kette.

Bei höheren Spannungen überstiegen die vollen Spannungsmaxima die statischen Potentialwerthe, die durch Anhängen der Flaschen herabgesetzten Potentiale blieben aber noch innerhalb des Bereiches derselben. Da das Verhältniss, in dem die Spannungen herabgesetzt waren, aus den Versuchen mit schwacher Kette sich ergeben hatte, so konnten jetzt die höheren Spannungsmaxima mit Benutzung desselben berechnet

---

1) Von der Benutzung eines Flüssigkeitswiderstandes habe ich später abgesehen, weil es schwer war eine Erwärmung desselben bei längerem Gebrauch zu verhüten.

werden. Eine Grenze für diese Methode lag nur in der Isolation der Leydener Flasche.

Wie später näher ausgeführt wird, werden die statischen Potententiale des Conductors und die Entferungen, der Spitze, bei denen Entladung eintritt, durch Curven dargestellt.

Dis berechneten Spannungmaxima und die dazu gehörenden Entfernungen der Spitze bilden nun eine sich gut anschliessende Fortsetzung dieser Curve für höhere Spannungen und grössere Entfernungen. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn die, gleichen Entfernungen entsprechenden statischen Spannungen und Spannungsmaxima des Inductoriums nicht wirklich einander gleich sind.

Nach diesen Vorbemerkungen über den Grundgedanken der Methode gehe ich zu einer näheren Beschreibung der einzelnen Messungen bei der Anwendung derselben über.

3.

Jede vollständige Spannungsmessung des Inductionsapparates setzt sich, wie soeben auseinandergesetzt, aus Entladungsversuchen einer und derselben Spitze durch einen dauernd geladenen Conductor und durch denselben Conductor in Verbindnng mit dem Pol des Inductoriums zusammen. Die Versuche der ersten Art wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Eine Messingkugel von 5 cm Durchmesser wird von einer Messingstange von 30 cm Länge getragen, welche in der Axe einer Leydener Flasche steht und mit der inneren Belegung leitend verbunden ist. Die Flasche wird mit Hülfe einer Influenzmaschine geladen und vor der Spitze auf eine abgeleitete Metallplatte gestellt. Als Spitzen dienen mässig feine Nähnadeln, welche an längeren Messingstangen so angebracht sind, dass sie eine Verlängerung derselben bilden. Letztere werden von einer Glasstange getragen, welche auf einem Schlitten befestigt ist, der auf einer Millimeterscala verschoben werden kann. Die Spitze ist mit einem empfindlichen Braun'schen Electrometer verbunden und wird der geladenen Kugel genähert, bis ein Ausschlag der Electrometernadel erfolgt, welcher einem Potential von 200 Volt entspricht. Ist die Ladung der Kugel klein, so wird ihr Potential an einem zweiten Braun'schen Electrometer von geringer Empfindlichkeit abgelesen, welches durch einen längeren Draht mit der

inneren Belegung der Flasche verbunden ist. Da dasselbe für stärkere Ladungen nicht ausreicht, so wird in diesem Fall die Flasche stets in dieselbe Stellung vor eine isolirte Metallplatte gebracht, welche mit einem dritten Electrometer verbunden ist. Dasselbe giebt dann einen Ausschlag, aus dessen Grösse man das Potential der Flasche berechnen kann. Dies geschah in der Weise, dass man zuerst schwächere Ladungen benutzt, deren Potential man noch direct an dem zweiten Electrometer ablesen kann und damit die Ablenkung des dritten Electrometers vergleicht. Hierdurch erhält man eine Zahl, mit der man die Ablenkungen des letzteren multipliciren muss, um die Potentiale der Flasche zu erhalten. Die Electrometer waren zuvor untersucht worden. Ihre Theilungen waren relativ richtig und stimmten auch gut miteinander überein. Jedoch mussten ihre Angaben nach Volt dadurch berichtigt werden, dass man sie mit dem Factor 1,16 multiplicirte.

Die Potentialmessungen und die Bestimmungen der Entfernung der Spitze wurden bei jeder Nadel mehrfach wiederholt und dann die Mittel genommen.

Bevor ich zu den eigentlichen Ausflussversuchen übergehe, wird es zweckmässig sein, das Verhalten der Nadel in dem Kraftfeld etwas näher zu besprechen. Wie schon früher bemerkt, erfolgt kein Ausfluss bei grösserer Entfernung der Spitze. Bei Beginn desselben zeigt sich eine geringe Ablenkung der Electrometernadel, wenn die Grenzentfernung erreicht ist. Die dann eingetretene Ladung der Spitze verhindert jetzt den Fortgang der Entladung. Bei weiterer Annäherung nimmt das Potential auf der Spitze erheblich zu, bis wieder Gleichgewicht zwischen der Wirkung der erfolgten Ladung und der Kraftwirkung des Feldes eingetreten ist. Da die Capacität des auf diese Weise sich ladenden Systems (Spitze und Electrometer) sehr klein ist, so kann niemals eine erhebliche Electricitätsmenge ausfliessen, sodass eine Electrisirung der Luft in der Nähe der Spitze ausgeschlossen ist. In der folgenden Tab. I gebe ich einige Beispiele für den eben beschriebenen Vorgang.

In derselben ist unter V das Potential der mit der Flasche verbundenen Kugel (von 5 cm Durchmesser) angegeben. Die Strecken r bedeuten die Entfernungen der Nadelspitze vom Mittelpunkt der Kugel. Die darunter stehenden Potentiale E

wurden an dem mit der Spitze verbundenen Electrometer beobachtet. Die erste Ladung von 100 Volt liegt an der Grenze der Theilung der Scala und kann nicht mehr als exact angesehen werden. Diese Angabe bedeutet also nur, dass eine geringe Bewegung der Electrometernadel beobachtet wurde.

Tabelle 1.

a) $V = +19\,000$ Volt.

r	24	23	22	21	20	19	18	16 cm
E	0	100	200	300	400	550	800	1050 Volt

b) $V = +5800$ Volt.

r	10	9	8	7	6	5 cm
E	0	100	300	550	900	1300 Volt

c) $V = -16\,200$ Volt.

r	18	17	16	15	14	13	12 cm
E	0	100	200	400	650	900	1200 Volt

d) $V = -7000$ Volt.

r	10	9	8	7	6 cm
E	0	150	250	600	1500 Volt

Hiernach ist also bei der Reihe a) bis zu einer Entfernung von 24 cm keine Bewegung der Electrometernadel zu bemerken. Dieselbe beginnt bei 23 cm mit einem kleinen Ausschlag und erreicht bei 22 cm eine Ablenkung von 200 Volt, welche auch bei der Entfernung der Nadel nahezu unverändert bleibt. Diese kritischen Entfernungen liegen bei den Reihen b) und d) zwischen 9 und 8 cm. Nimmt man für dieselben die Entfernungen 8,5 cm, so erhält man nach der Formel:

$$V' = V\frac{R}{r}$$

diejenigen Potentiale, welche an der Spitze herrschen müssen, damit ein merklicher Ausfluss aus derselben erfolgt.

Dieselben sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

V	r	V'
+ 19 000	22,0	+ 2 160
+ 5 800	8,5	+ 1 710
− 16 100	16,0	− 2 510
− 7 000	8,5	− 2 060

Es ergeben sich hieraus zwei Thatsachen, welche sich auch bei allen übrigen Versuchen in gleicher Weise wieder gefunden haben.

1. Der Werth des zum Beginn einer merklichen Entladung der Spitze erforderlichen Potentials ist bei gleichen Ladungen des Conductors kleiner für positive, als für negative Ladung desselben. Da im ersten Fall negative, im zweiten positive Electricität aus der Nadel ausströmt, so kann man auch sagen: der Ausfluss der negativen Electricität erfolgt leichter (bei geringerem Potentialgefälle), als derjenige der positiven Electricität. Dieses Resultat stimmt mit den meisten bisher bekannten Beobachtungen auf diesem Gebiet überein.[1])

2. Der Werth des Ausflusspotentials selbst ist nicht constant; er ist bei stärkerer Ladung und grösserer Entfernung höher als bei kleiner Ladung. Dieser Satz ist dadurch erklärlich, dass es nicht allein auf das Potential, sondern auch auf den Verlauf der Kraftlinien in der Nähe der Spitze ankommt.

Ich habe diese Thatsachen etwas ausführlicher besprochen, weil sie an sich von Interesse sind. Für die Lösung der hier gestellten Aufgabe ist es am einfachsten, die zusammengehörenden Werthe der Potentiale V und der Entfernungen r für eine grössere Anzahl von Ladungen zu ermitteln. Dieselben werden dann graphisch dargestellt, indem man die Entfernungen als Abscissen, die Potentiale V als Ordinaten aufträgt. Da dieselben für positive und negative Ladung verschieden sind, so entstehen zwei nebeneinander verlaufende Curven, von denen Fig. 3 ein erstes Beispiel giebt.[2]) Die Curve für negative Ladung liegt stets oberhalb derjenigen für positive Ladung. Beide Curven haben eine von oben gesehen concave Form. Sie gestatten zu jeder Entfernung r das dazu gehörende positive oder negative Potential abzulesen. Derartige Curven mussten für jede individuelle, zu weiteren Messungen benutzte Spitze hergestellt werden.

---

1) J. Precht, Wied. Ann. **49**. p. 168. 1893; wo allerdings auch einige Ausnahmen von dieser Regel angeführt werden.

2) Die Beobachtungen, nach welchen diese Figur construirt wurde, sind p. 123 mitgetheilt.

4.

Die untersuchten Inductorien sind die beiden Apparate des hiesigen Instituts. Das eine ist von mittlerer Grösse und besitzt einen Deprez-Unterbrecher. Dasselbe hat, selbst wenn es mit einer starken Kette betrieben wird, zwischen stumpfen Messingspitzen eine Schlagweite von nur 30 mm.

Das grössere Inductorium besitzt eine Inductionsrolle von 55 cm Länge und 22 cm Durchmesser. Zu demselben gehört ein Foucault'scher Unterbrecher, mit welchem es bei entsprechender Kette Funken bis 30 cm giebt.

Der eine Pol dieser Apparate war stets zur Erde abgeleitet, der andere mit der Messingkugel von 5 cm Durchmesser verbunden. Anfänglich geschah dies in der Weise, dass die in der Rolle steckende Klemmschraube durch einen 30 cm langen, verticalen Messingstab ersetzt wurde, welcher die Kugel trägt, sodass dieselbe das Inductorium um etwa 30 cm überragt. Ich glaubte hierdurch die Spitze, welche sich in der Nähe der Kugel befand, dem directen Einfluss einer etwa eintretenden statischen Ladung des Inductoriums entzogen zu haben. Diese Voraussetzung erwies sich aber als irrig. Näherte man die Spitze der Inductionsrolle selbst, ohne dass dieselbe mit der Kugel versehen war, so bewirkte sie allein in einiger Entfernung den Ausfluss aus der Spitze. Nach einer Schätzung dieser Nebenwirkung musste dieselbe einen erheblichen Einfluss auf die Entladung ausüben. Die Verbindung wurde deshalb durch einen viel längeren Messingdraht bewirkt, welcher die Kugel in einer Entfernung von 120 cm von dem Apparat trug. Die Anordnung wird durch Fig. 4 dargestellt. Um Glimmentladungen an den Krümmungen des 2 mm dicken Messingstabes zu vermeiden, war derselbe seiner ganzen Länge nach mit dickwandigem Kautschukschlauch überzogen. In *A* war eine isolirte, in der Figur nicht angegebene Stütze angebracht. Bei der Benutzung hoher Spannungen musste man die Spitze indess soweit von der Kugel abrücken, dass auch jetzt noch die Einwirkung des Inductoriums selbst nicht ganz zu vernachlässigen war. Doch konnte nun eine Correction angebracht werden, welche diesem Umstand Rechnung trug. Ich werde auf dieselbe bei Beschreibung der Versuche mit dem grossen Inductorium näher eingehen.

Der primäre Strom wurde durch eine grössere Anzahl (gewöhnlich 9) Accumulatoren geliefert. Ich versuchte zuerst die Stärke desselben dadurch zu variiren, dass ich in den Stromkreis Widerstand einschaltete. Doch übte die Veränderung des Widerstandes nur einen geringen Einfluss auf die Spannung des Inductoriums aus. Ich zog es daher vor, den durch das Inductorium gehenden, primären Strom dadurch zu verändern, dass die Pole der Kette durch einen Widerstand geschlossen und von den Enden desselben Zweigleitungen zu dem Inductorium geführt wurden. War diese Leitung offen so konnte die Spannung derselben mit einem Voltmeter bestimmt werden. Dieselbe wird bei den folgenden Tabellen stets als Primärspannung (P) in Volt angegeben werden. Sie hängt selbstverständlich bei gegebener Kette von dem vorgelegten Widerstand ab. Es zeigt sich, dass die Primärspannung in naher Beziehung zu der Secundärspannung an den Polen der Inductionsrolle stand.

Wurde bei der soeben beschriebenen Anordnung der Apparate ein in den Zweig des Inductoriums eingeschalteter Wagner'scher Hammer mit der Hand einmal oder mehreremal geöffnet, so trat die erste Einwirkung auf die Spitze ein, wenn dieselbe der Kugel bis zu einer gewissen Entfernung genähert worden war. Bei etwas grösserer Entfernung bleibt dieselbe aus; bei geringerer bringt sie durch Ausfluss aus der Spitze eine bedeutende Ladung des Electrometers hervor. Die Erscheinung verläuft also auch schon in diesem Fall wie bei einer statischen Ladung. Da die Unterbrechung mit der Hand nicht immer in gleicher Weise ausgeführt werden kann, so fallen die kritischen Entfernungen bei mehrfacher Wiederholung der Versuche ungleich aus, sodass ich nur eingehendere Versuche bei regelmässiger Thätigkeit eines automatischen Unterbrechers angestellt habe. Benutzt man dabei einen Unterbrecher, welcher durch den Electromagnet des Apparates selbst in Gang gesetzt wird, so ergeben sich zwei Nachtheile. Einmal darf der primäre Strom nicht unter einer gewissen Grenze liegen, weil sonst der Unterbrecher nicht mehr functionirt; zweitens wird die Thätigkeit desselben erheblich durch die Stärke des primären Stromes, aber auch durch Stärke und Verlauf des secundären Stromes beeinflusst. In letzterer Be-

ziehung macht es einen wesentlichen Unterschied, ob die Pole der Inductionsrolle isolirt oder leitend verbunden sind, oder ob zwischen denselben Funken übergehen.

Bei Benutzung eines derartigen Unterbrechers wird man demnach keine einfachen Beziehungen für die Secundärspannung — etwa als Function der Primärspannung — zu erwarten haben. Bei dem Foucault-Unterbrecher sind diese Uebelstände allerdings vermieden. Doch konnte ich bei Benutzung derselben keine constante Wirksamkeit infolge fortgehender Verschmutzung der Quecksilberoberfläche erhalten.

Ich habe deshalb hauptsächlich einen Unterbrecher benutzt, welchen ich schon früher für andere Zwecke hatte construiren lassen. Derselbe kann als doppelt wirkender Wagner'scher Hammer aufgefasst werden. Ich will ihn deshalb auch kurz als *Doppelhammer* bezeichnen.

Ein Electromagnet in Verbindung mit einer Kette erhält in bekannter Weise eine schwingende Lamelle in Gang. An derselben ist aber der ersten Contactstelle gerade gegenüber eine isolirte Platinplatte angebracht, durch welche eine Unterbrechung eines zweiten Stromes dadurch bewirkt wird, dass die Platte mit einer isolirten Klemmschraube verbunden ist, während ihr eine zweite Messingsäule mit Schraube und Platinspitze gegenüber steht. Ist der erste Stromkreis geschlossen, so ist der zweite Stromkreis offen und umgekehrt. Der Apparat hat sich bei meinen Versuchen infolge seines gleichmässigen Ganges sehr gut bewährt. Er wird in Thätigkeit erhalten durch zwei Accumulatoren in dem ersten Stromkreis, während die zweite Unterbrechungsstelle mit den beiden Zweigen des eigentlichen *primären* Stromkreises verbunden ist. Es versteht sich von selbst, dass ausserdem die beiden Belegungen des Condensators des Inductoriums mit den beiden Klemmen dieser zweiten Unterbrechungsstelle verbunden sein müssen.

Ausserdem habe ich einen rotirenden Quecksilberunterbrecher benutzt, welcher durch einen kleinen electromagnetischen Motor in Gang erhalten wird.

Dieser von Dr. med. Hofmeister angegebene Apparat wird in diesen Annalen beschrieben werden.

5.

Ich gehe nun zur Mittheilung einiger Beobachtungsresultate über, wobei ich bemerke, dass *die statischen Potentiale* (V) *und die Secundärspannungen des Inductoriums* (S) *in tausend Volt angegeben sind, während die Potentialdifferenzen des primären Stroms* (P) *Volt bedeuten.*

Die ersten Beobachtungen bezogen sich auf das kleinere Inductorium. Zunächst waren statische Versuche angestellt worden, deren Resultate in der folgenden Tabelle enthalten sind. In derselben bedeuten V die Potentiale der mit der Leydener Flasche verbundenen Kugel, r die Entfernungen der Spitze in Centimetern, bei welcher der früher besprochene Ausfluss eintritt.

Tabelle 3.

$+V$	r	$-V$	r
10,8	10,5	12,6	10.5
18,0	16,0	21,6	15,5
25,2	19,0	28,8	18,0
29,7	21,0	32,4	20,0
36,4	23,0	35,1	21,0

Hiernach wurden die Curven der Fig. 3 construirt.

Dieselbe Kugel wurde dann in der früher beschriebenen Weise mit dem einen Pol des Inductoriums verbunden, die Spitze in der Nähe der Kugel aufgestellt und während des Ganges des Doppelhammers soweit genähert, bis Entladung erfolgte. Zuvor war die Spannung des primären Stromes (P) festgestellt worden. Es wurden jedesmal vier derartige Entfernungen beobachtet und zwar für positive und negative Ladung der isolirten Kugel ($\pm r$) und ebenso für beide Ladungen, wenn der isolirte Pol mit der inneren Belegung einer kleinen Leydener Flasche verbunden war ($\pm r'$).

Hiernach ergab sich die folgende Tabelle.

Tabelle 4.

P	$+r$	$-r$	$+r'$	$-r'$
6	12,0	11,0	7,0	6.0
8	15,0	14,0	9,0	8,0
10	17,5	16,5	11,0	10,0
12	19,5	17,5	12,5	11,0
14	20,5	19,0	14,5	12,5

Sucht man jetzt zu den Entfernungen die zugehörenden Spannungen S bez. S' in den Curven der Fig. 3 auf, so erhält man die folgende Zusammenstellung.

Tabelle 5.

P	$+S$	$-S$	$+S'$	$-S'$	Sm	$S'm$	$S'm/Sm$
6	13,0	13,4	7,0	7,0	13,2	7,0	0,53
8	16,8	18,6	9,4	9,6	17,6	9,5	0,54
10	21,0	23,0	12,0	12,9	22,0	12,0	0,54
12	25,6	26,2	13,4	13,8	25,8	13,6	0,53
14	28,0	29,6	16,0	16,0	28,8	16,0	0,55

Da der secundäre Strom des Inductoriums ausschliesslich in metallischer Leitung verläuft, d. h. ein Ausfluss in Luft oder in ein Dielectricum an keiner Stelle stattfindet, so liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass die Spannungsmaxima der positiven und negativen Electricität verschieden sind. Die Abweichungen von $+S$ und $-S$ können deshalb sehr wohl davon herrühren, dass der obere Lauf der einen oder der anderen der beiden Curven nicht ganz genau ist. Ich habe daher auch kein Bedenken getragen, die Mittelwerthe (Sm und $S'm$) zu bilden. Die Constanz des Verhältnisses $S'm/Sm$ zeigt dann an, dass die Herabsetzung der Spannungsmaxima durch Anhängen der Leydener Flaschen hier in allen Fällen die gleiche war.

Wir bilden schliesslich die Verhältnisse der secundären und primären Spannungen.

Tabelle 6.

P	6	8	10	12	14
P/S	2200	2200	2200	2150	2057

Die Constanz dieses Verhältnisses führt auf einen bemerkenswerthen Satz, der von Wichtigkeit für die Theorie des Inductionsapparates ist.

„*Bei einem gegebenen Inductionsapparat und bei einer bestimmten Art der Unterbrechung des primären Stromes haben die Verhältnisse der Maximalspannungen der secundären Rolle und der Klemmspannungen des primären Stromes nahezu denselben Werth.*"

Man kann denselben als die *Transformationszahl* des Inductoriums unter den gegebenen Umständen bezeichnen.

Der angeführte Satz stellte sich auch bei dem anderen ductorium unter mehrfach variirten Verhältnissen als annähert richtig heraus. Ich werde später zu zeigen versuchen, ss man denselben auch aus theoretischen Erwägungen errten darf.

Das hier benutzte Inductorium wurde gelegentlich auch tersucht, als es mit dem ihm zugehörenden Deprez-Unterecher betrieben wurde. Wie schon früher angeführt, sind erbei keine so einfachen Resultate zu erwarten. Ich will her nur anführen, dass die Transformationszahlen ebenfalls ischen 2000 und 3000 lagen.

Um schliesslich die Thätigkeit des Inductoriums noch in was anderer Weise zu charakterisiren, will ich noch einige hlagweiten desselben anführen.

Es war hierbei wiederum der eine Pol abgeleitet, der dere mit der einen Electrode eines Funkenmikrometers vernden, dessen zweite Electrode ebenfalls abgeleitet war.

Die Funken sprangen zwischen stumpfen Messingspitzen er. Ausser den Primärspannungen sind in der folgenden belle die Funkenstrecken in Millimetern (F) angegeben. e Vorzeichen bedeuten, dass der isolirte Pol positiv bez. gativ ist. Das Inductorium wurde in diesem Fall durch den ppelhammer betrieben.

Tabelle 7.

P	8	12	16
$+F$	16	21	26
$-F$	16	19	26

6.

Um die Spannungen bei dem grossen Inductorium zu bemmen, musste zunächst wieder die Spitzenentladung durch tische Electricität gemessen werden. Hierbei ergab sich folgende Tabelle 8[1]), nach welcher die Curven der Fig. 5 zeichnet sind.

Sodann wurden die Entladungsversuche nach Verbindung r Kugel mit dem isolirten Pole des Inductoriums angestellt.

1) Die hier benutzte Spitze ist eine andere, wie zuvor.

Tabelle 8.

$+V$	r	$-V$	r
3,7	5,0	4,4	4,5
8,0	11,0	7,6	8,0
15,2	18,0	12,3	13,0
20,9	23,0	15,6	16,0
33,2	31,0	26,6	24,0
		33,2	28,5

Aus den gefundenen Entfernungen r und r' für Beginn des Ausflusses wurden aus Fig. 5 die entsprechenden Secundärspannungen entnommen, soweit es der durch Beobachtungen festgestellte Verlauf der Curven erlaubte.

Tabelle 9.
Grosses Inductorium. Doppelhammer als Unterbrecher.

P	$+r$	$-r$	$+r'$	$-r'$	$+S$	$-S$	$+S'$	$-S'$	$S\,m$	$S'\,m$
3,4	15,5	14,0	9,0	7,5	13,0	14,0	6,5	7,0	13,5	6,7
5,6	22,5	20,5	13,5	11,5	20,5	21,0	10,5	11,0	20,7	10,7
7,0	27,5	24,5	17,0	14,5	27,0	27,0	14,0	14,5	27,0	14,2
9,0	33,0	29,0	20,5	18,0	36,0	34,0	18,0	18,0	35,0	18,0
12,2	39,5	36,0	26,5	22,5			25,5	24,0		24,7
16,0	48,0	44,0	34,0	31,0			38,0	37,0		37,5

Die hier noch fehlenden Werthe der höchsten Spannungen konnten ohne weitgehende Extrapolation aus den vorhandenen Curven nicht mehr entnommen werden. Ihre Berechnung aus den verminderten Spannungen setzt eine genauere Kenntniss des Verhältnisses $S'm/Sm$ voraus, zu dessen Feststellung erst übergegangen werden kann, wenn an den Spannungen die früher erwähnten Correctionen angebracht sind.

Man übersieht leicht, dass wenn das Inductorium selbst an der isolirten Seite eine Ladung durch den Oeffnungsstrom erhält, die Fernwirkung derselben zu derjenigen der mit dem Pol verbundenen Kugel, die hier zur Abkürzung mit K_1 bezeichnet werden mag, hinzukommt und dass dieselbe trotz der Entfernung der Spitze von mehr als einem Meter nicht mehr vernachlässigt werden darf. Wohl aber wird man dabei diese Fernwirkung so auffassen dürfen, als ob am Ende der Axe

des Inductoriums die Ladung in einen Punkt concentrirt wäre oder als ob sie ersetzt werden könnte durch die Ladung einer dort befindlichen Kugel K_2, welche mit K_1 verbunden ist.

Ist die gemeinsame Spannung derselben S, so ist diejenige an der Nadelspitze:

$$S' = S\left\{\frac{R_1}{r} + \frac{R_2}{a + r}\right\},$$

wenn R_1 und R_2 die Radien von K_1 und K_2, r die Entfernung der Spitze vom Mittelpunkt von K_1 und a die Entfernung von K_1 und K_2 sind.

Diese Gleichung tritt an Stelle der einfacheren Gleichung:

$$S' = S_0 \frac{R_1}{r},$$

welche gilt, wenn die Ladung des Inductoriums vernachlässigt wird, sodass die Werthe von S_0 diejenigen sind, welche ich in der vorigen Tabelle 9 angegeben habe. Hiernach erhält man den corrigirten Werth S aus S_0 nach der Gleichung:

$$S = \frac{S_0}{1 + \frac{R_2 r}{R_1 (a + r)}}.$$

Es handelt sich jetzt noch darum, das Verhältniss R_2/R_1 zu berechen. Zu diesem Zweck wurde die Kugel K_1 mit ihrer Zuleitung entfernt, die Spitze in der Axe des Inductoriums, demselben zugekehrt, aufgestellt und während des Ganges des Inductoriums demselben soweit genähert, dass Entladung eintrat. Diese Versuche wurden für die auch früher benutzten Werthe der Primärspannung P, sowie ohne und mit angehängter Flasche angestellt. Die dabei beobachteten Entfernungen sollen mit ϱ bezeichnet werden.

Combinirt man dann zwei Beobachtungen für gleiche Primärspannung P, also auch für gleiche Secundärspannung S, aber mit und ohne Kugel K_1, so gelten die beiden Gleichungen:

$$S' = S\left\{\frac{R_1}{r} + \frac{R_2}{a + r}\right\},$$

$$S' = S\frac{R_2}{\varrho}.$$

Also:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{\varrho}{r\left(1 - \frac{\varrho}{a + r}\right)}.$$

Die auf diese Weise unter den verschiedensten Umständen (verschiedenen Werthe von P, ohne und mit Flasche) berechneten Verhältnisse lagen zwischen 0,7 und 0,9. Für grössere Entfernungen ergab sich der Werth: 0,8. Benutzt man denselben, so erhält man schliesslich:

$$S = \frac{S_0}{1 + \frac{0,8\,r}{a + r}}.$$

Da $a = 120$ cm ist, so erhält man für die folgenden Werthe von r diejenigen Zahlen, mit denen man die zuerst gefundene Spannung S_0 zu dividiren hat, um die wahre Spannung S zu erhalten.

r:	10	20	30	40	50
$1 + \frac{0,8\,r}{a + r}$:	1,06	1,11	1,16	1,20	1,24.

Hiernach durfte die Correction nicht vernachlässigt werden.

In der folgenden Tabelle 10 sind die Mittelwerthe der Tabelle 9 nach Ausführung der Correction zusammengestellt.

Tabelle 10.

P	S	S'	S'/S	S/P
3,4	12,5	6,4	0,51	3670
5,6	18,6	10,0	0,54	3320
7,0	23,9	13,1	0,54	3410
9,0	30,2	16,2	0,53	3360
12,2	(41,1)	21,8		3370
16,0	(60,6)	32,1		3790

Die eingeklammerten Zahlen S wurden aus den daneben stehenden S' berechnet mit Benutzung des Mittelwerthes der Quotienten $S'/S = 0,53$.

Die Transformationszahl hat auch hier nahezu einen constanten Werth.

Sieht man die Werthe von S als richtig an, so kann man dieselben mit den Entfernungen $\pm r$ der Tabelle 9 zusammen als Curven (Fig. 6) auftragen. Dieselben gestatten die Spannungen unmittelbar aus den beobachteten Entfernungen abzulesen, vorausgesetzt selbstverständlich, dass die Beobachtungsanordnung die gleiche bleibt und dass die benutzte Spitze

keine Aenderungen erfahren hat. Mit Hülfe dieser Figur konnte ich weiter die Spannungen des Inductoriums feststellen, wenn dasselbe mit einem anderen Unterbrecher — dem oben erwähnten rotirenden Quecksilberunterbrecher — betrieben wurde. Zu dem Zweck war es nur nöthig, an Stelle des Doppelhammers den erwähnten Unterbrecher einzuschalten, wiederum die Entfernungen r in jeder Primärspannung P zu bestimmen und dazu aus der Figur die Secundärspannungen S aufzusuchen.

Die Drehungsgeschwindigkeit des Unterbrechers kann durch Veränderung des Widerstandes in dem Stromkreis des Motors verändert werden. Für zwei bestimmte Widerstände bei Benutzung derselben Kette fand ich die Unterbrechungszahlen in der Secunde 7,2 und 15. Ich bezeichne als *langsamen* und *schnellen Gang* die Bewegung des Unterbrechers in diesen beiden Fällen. Die Beobachtungsresultate sind vollständig in den Tabellen 11 und 12 zusammengestellt. Auch hier wurden zur Controlle der Anwendbarkeit der Methode die Spannungen bei isolirtem Pol und bei Anhängen einer Leydener Flasche bestimmt. Die Bezeichnungen sind dieselben wie zuvor.

Tabelle 11.

Grosses Inductorium. Rotirender Quecksilberunterbrecher.
Langsamer Gang.

P	$+r$	$-r$	$+r'$	$-r'$	$+S$	$-S$	$+S'$	$-S'$	S_m	S'_m	S'_m / S_m	S/P
4,4	28,5	25,5	18,5	15,5	25,0	25,0	15,0	14,0	25,0	14,5	0,58	5680
6,4	36,5	33,0	25,0	21,5	35,0	35,0	21,0	20,0	35,0	20,5	0,58	5470
8,8	42,5	38,5	30,0	26,0	47,0	45,0	26,5	25,5	46,0	26,0	0,57	5230
11,0	48,0	43,5	37,5	32,0	60,0	60,0	37,0	34,0	60,0	35,5	0,59	5450

Tabelle 12.

Grosses Inductorium. Rotirender Quecksilberunterbrecher.
Schneller Gang.

P	$+r$	$-r$	$+r'$	$-r'$	$+S$	$-S$	$+S'$	$-S'$	S_m	S'_m	S'_m / S_m	S/P
4,4	24,5	20,5	15,0	12,0	21,0	19,0	11,5	10,5	20,0	11,0	0,58	4540
6,4	32,0	28,0	19,0	15,0	29,0	28,0	15,5	13,5	28,5	14,5	0,51	4450
8,8	38,5	33,5	25,5	21,0	39,0	37,0	22,0	20,0	38,0	21,0	0,55	4320
11,0	44,5	39,5	29,5	25,0	52,0	48,0	26,0	24,0	50,0	25,0	0,50	4540

7.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchsergebnissen, insbesondere aus den Tabellen 10, 11, 12 lässt sich eine Reihe von Schlüssen ziehen:

a) Die annähernde Gleichheit der zu jedem P gehörenden Werthe von $+S$ und $-S$, sowie von $+S'$ und $-S'$ kann als Beweis für die Anwendbarkeit der Bestimmungsmethode der Maximalspannungen dienen.

Solange die Electricität sich ausschliesslich in metallischen, gut isolirten Leitern bewegt, nehmen wir bis jetzt stets an, dass ein Artunterschied der positiven und der negativen Electricität nicht besteht. Durch Umlegen des Commutators in dem primären Stromkreis darf daher nur ein Wechsel des Vorzeichens des secundären Stromes und der secundären Spannung eintreten, nicht aber eine quantitative Verschiedenheit. Wenn daher die positiven und negativen Spannungen wirklich einander gleich sich ergeben, indem die Artunterschiede bei dem Spitzenausfluss durch die verschiedenen Entfernungen ausgeglichen werden, so werden dadurch unsere anfänglichen ausgesprochenen Erwartungen von der Anwendbarkeit der Methode bestätigt.

b) Die annähernde Gleichheit der Verhältnisse S'/S in den einzelnen Tabellen zeigt, dass die Herabsetzung der Maximalspannung nicht von der Grösse der primären Spannung abhängt. Dass dieselbe bei verschiedener Unterbrechung verschieden ausfällt ist denkbar. Doch sind die Mittelwerthe dieses Verhältnisses bei den drei Tabellen nahezu gleich.

c) Die Zahlenverhältnisse S/P stimmen in jeder Tabelle ziemlich gut miteinander überein. Jedenfalls ist nicht zu bemerken, dass dieselben mit wachsender Primärspannung zu- oder abnehmen. Man ist daher wohl berechtigt, in jeder Tabelle den Mittelwerth zu bilden und diesen als Transformationszahl zu bezeichnen. Man erhält dann die folgenden Zahlen:

Doppelhammer	3487
Quecksilberunterbrecher (schnell)	4462
Quecksilberunterbrecher (langsam)	5408.

Der Doppelhammer hat einen schnelleren Gang als der Quecksilberunterbrecher auch im ersten Fall. Die Zahlen

drücken dann die bekannte Thatsache aus, dass die Maximalspannung eines Inductoriums um so höher ist, je langsamer der Unterbrecher arbeitet, bez. je länger der primäre Strom vor einer neuen Unterbrechung geschlossen war.

Selbstverständlich ist dabei nicht ausgeschlossen, dass auch bei gleicher Unterbrechungszahl Quecksilberunterbrecher und Doppelhammer noch verschiedene Transformationszahlen bedingen können. Ich habe inzwischen ein neues Exemplar des Doppelhammers herstellen lassen, welches viel langsamer arbeitet und dabei auch entsprechend höhere Spannungen erhalten.

Es entsteht nun die Frage, inwieweit man eine derartige Constanz der Transformationszahl erwarten durfte.

Bezeichnet man die Intensität des primären und des secundären Stromes in einem Zeitmoment t mit i_1 und i_2, mit p_1 und p_2 die Coefficienten der Selbstinduction der beiden Strombahnen, mit q den Coefficienten der Wechselinduction derselben, mit c_1 und c_2 die Capacitäten von Condensatoren, mit denen man sich bez. den primären Kreis nach erfolgter Oeffnung, den (ungeschlossenen) secundären Kreis fortdauernd verbunden zu denken hat, so kann man den Vorgang eines Oeffnungsinductionsstromes in erster Annäherung durch das Gleichungssystem darstellen[1]):

$$w_1 i_1 + p_1 \frac{d i_1}{d t} + q \frac{d i_2}{d t} = - V_1 ,$$

$$i_1 = c_1 \frac{d V_1}{d t} ,$$

$$w_2 i_2 + p_2 \frac{d i_2}{d t} + q \frac{d i_1}{d t} = - V_2 ,$$

$$i_2 = c_2 \frac{d V_2}{d t} .$$

Man muss ausserdem die Bedingung hinzufügen, dass in einem bestimmten Augenblick ($t = 0$):

$$i_1 = i_2 = V_2 = 0 ,$$

während $V_1 = P_1$ ist.

Wenn die Coefficienten p_1, p_2, q, c_1, c_2 constant sind, so übersieht man aus dem Gleichungssystem, dass man für V_2

1) R. Colley, Wied. Ann. **44**. p. 111—113. 1891.

eine Zeitfunction erhält, welche mit P_1 proportional, sonst aber von P_1 unabhängig ist. Die Maximalspannung (der grösste Werth von V_2) hat daher in diesem Fall ein constantes Verhältniss zu der Spannung des primären Stromes P_1.

Die Gleichungen von Colley mögen für den Verlauf eines einzelnen Inductionsstosses gelten. Will man die andauernde Thätigkeit des Apparats unter dem Einfluss einer gegebenen Unterbrechungsvorrichtung ausdrücken, so wird man setzen dürfen:

$$w_1 i_1 + p_1 \frac{d i_1}{d t} = q \frac{d i_2}{d t} = P_1 f(t),$$

$$w_2 i_2 + p_2 \frac{d i_2}{d t} + q \frac{d i_1}{d t} = - V_2,$$

$$c_2 \frac{d V_2}{d t} = i_2.$$

Hierbei bin ich von der Vorstellung ausgegangen, dass die Primärspannung eine Reihe gegebener periodischer Veränderungen durchläuft. Nach erfolgter Schliessung und unmittelbar vor der Oeffnung steigt die Primärspannung bis zu einer gewissen Höhe, welche kleiner als P_1, aber dieser Grösse proportional ist. Die Spannung sinkt dann wieder auf Null, worauf sich der Vorgang wiederholt.

Die Berechnung von V_2 führt auch hier zu einer Zeitfunction, welche ein Maximum durchläuft.[1]) Solange die oben angeführten Coefficienten als constant angesehen werden können, ist ebenfalls dieses Spannungsmaximum bez. jede einzelne Ordinate der Zeitfunction der Primärspannung P_1 proportional.

Nun hängen allerdings die Coefficienten p_1, p_2, q hauptsächlich von dem Magnetismus des Eisenkernes ab. Man wird daher wohl annehmen müssen, dass die erregten Magnetismen annähernd den Stromstärken proportional sind, eine Annahme, welche bei der grossen Dicke der Eisenkerne nicht unwahrscheinlich ist.

Um das Verhalten des Inductionsapparats noch auf andere Weise zu charakterisiren, habe ich auch hier die Schlagweiten zwischen Messingspitzen bestimmt, wobei der Doppelhammer als Unterbrecher diente. Es wurden dabei dieselben Primär-

1) Es können auch Schwingungen entstehen.

spannungen benutzt, wie in den Versuchen der Tabelle 10, sodass die dort gefundenen Secundärspannungen *S* direct angegeben werden konnten. Die Schlagweiten *F* sind in Millimetern angegeben. Die Vorzeichen bedeuten, dass der isolirte Pol positiv bez. negativ war.

Tabelle 13.

S	12,5	18,6	23,9	30,2	41,1	60,6
+ *F*	16	30	38	56	90	120
− *F*	16	28	36	50	86	110

Hiernach kann durch eine Spannungsdifferenz von 60000 Volt unter den gegebenen Umständen ein Funkenstrom von mehr als 10 cm Länge erhalten werden.

Es liegt nahe gesetzliche Beziehungen zwischen den Schlagweiten und den Maximalspannungen zu suchen, wie dieselben bereits für statische Potentiale ermittelt worden sind. Nach Jaumann sollte man im ersten Fall sogar sicherere, bez. weniger gestörte Resultate erwarten, als bei langsamer Electricitätszufuhr.

Jedoch dürften hierzu noch eine Reihe von Vorfragen beantwortet werden müssen.

Ich gedenke mich auf dem eingeschlagenen Wege noch weiter mit diesem Gegenstand zu beschäftigen.

Tübingen, den 1. Juli 1897.

(Eingegangen 3. Juli 1897.)

8. *Handliche Vorrichtung zur Erzeugung Lenard'scher Strahlen und einige Versuche mit solchen Strahlen; von Th. Des Coudres.*

(Aus dem Institut für physik. Chemie zu Göttingen.)

Entstanden ist der kleine Apparat gelegentlich einstweilen noch erfolgloser Bemühungen[1]) Kathodenstrahlfortpflanzungsgeschwindigkeiten mit Hülfe electromagnetischer Wechselfelder von Drahtwellen zu bestimmen. Als Hauptschwierigkeit machte sich hier die Unbekanntheit des Einflusses geltend, den die Annäherung stromdurchflossener und somit auch statisch geladener Drähte an das Rohr auf die Austrittsstellen und den Entstehungsmechanismus der Kathodenstrahlen haben mag. Wie schwierig es zur Zeit noch ist, wahre Ablenkung fertig gebildeter Strahlen von Verschiebungen der Ansatzpunkte oder sogenannter Deflexion durch secundäre Kathoden einwandsfrei zu trennen, dafür mag als Beispiel aus neuester Zeit die E. Wiedemann und G. C. Schmidt'sche Berichtigung von Versuchsresultaten Jaumann's[2]) gelten. Auch an die von Elster und Geitel beschriebenen beweglichen Lichterscheinungen[3]) sei erinnert. Es schien erwünscht, die electrostatischen und electrodynamischen Eigenschaften der Kathodenstrahlen zunächst nach dem Vorgange Lenard's[4]) in einem durch ein Metallfenster vom Erzeugungsraume getrennten Beobachtungsraume zu studiren.

Wenn hier vor Abschluss dieser Versuche eine einfache Anordnung beschrieben wird, Kathodenstrahlen von recht erheblicher Intensität ins Freie treten zu lassen, so geschieht es im Hinblicke darauf, dass einerseits durch die Röntgen'sche Entdeckung das Interesse für die Kathodenstrahlen sehr viel allgemeiner geworden ist, als es früher der Fall war, dass aber andererseits unter den vielen Hunderten seit anderthalb

---

1) Des Coudres, Verhandlungen der physik. Gesellsch. zu Berlin. **14.** p. 85. 1895.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60.** p. 510. 1897.

3) Elster und Geitel, Wied. Ann. **56.** p. 733. 1895.

4) Th. Lenard, Wied. Ann. **51.** p. 225; **52.** p. 23. 1894; **56.** p. 255. 1895.

Jahren über Röntgen- und Kathodenstrahlen erschienenen Arbeiten, wie es scheint, kaum eine das Verhalten der Kathodenstrahlen ausserhalb des Entladungsrohres behandelt. Vielleicht scheute man die schwierige Technik der Lenard'schen Beobachtungsweise. Mit dem Beziehen eines Rohres von Müller und Unkel ist es hier eben durchaus noch nicht gethan.[1])

Der Apparat.

Das praktisch Missliche bei der Erzeugung Lenard'scher Strahlen mit dem Inductorium ist die Nothwendigkeit, trotz des „Fensters" und seiner Kittung ein sehr gutes Vacuum im Erzeugungsraume zu erhalten. Zu umgehen ist diese Forderung dadurch, dass man für genügend plötzliche Electricitätszufuhr sorgt. An anderem Orte[2]) ist bereits die Erfahrung mitgetheilt worden, dass bei gegebenem Gasdrucke Kathodenstrahlen von immer geringerer Absorbirbarkeit entstehen, je rascher die Potentialdifferenz an den Electroden ansteigt. Es gilt die Verwendung electrischer Oscillationen von möglichst grosser Amplitude bei möglichst geringer Schwingungsdauer. Auch die maximale Stromstärke im Rohre spielt vielleicht eine Rolle. Teslaapparate, wie die von Leybold oder Carpentier in den Handel gebrachten, geben noch recht ungenügende Resultate. Die Selbstinductionscoefficienten sind hier zu gross gegenüber der Condensatorcapacität.

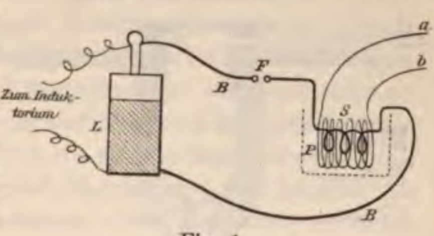


Fig. 1.

Zum Betriebe mit einem grösseren Inductorium der gewöhnlichen Art eignet sich als primärer Kreis: eine Leydener Flasche L (Fig. 1) von etwa 1400 cm Capacität; ein Kupferblechband B, das in drei Umgängen P um ein Hartgummirohr von 4 cm Durchmesser und 10 cm Länge geführt ist;

1) G. Klingenberg, Elektrotechn. Zeitschrift, **17.** p. 223. 1896. Auch unsere Bemühungen in England mit geölter Seide (McClelland', Electrician **39.** p. 74. 1897) scheinen nur zu recht bescheidenen Wirkungen geführt zu haben (Zusatz bei der Correctur).

2) Des Coudres, Verh. der 68. Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt a. M. p. 69. 1897.

eine mikrometrisch verstellbare Zinkkugelfunkenstrecke *F*. Die secundäre Spule *S* aus einmillimetrigem blanken Kupferdrahte wird mit 1 mm Ganghöhe in etwa 60 Windungen auf ein über die primäre Spirale geschobenes dickwandiges Ebonitrohr aufgewunden. Es ist nicht nöthig, aber im Interesse der Isolation bequem und vortheilhaft, den kleinen Transformator in ein Gefäss mit flüssigem Paraffin zu setzen. Bei den angegebenen Dimensionen wenigstens arbeitet man zweckmässig mit der grössten Schlagweite *F*, die das Inductorium zu liefern vermag und verzichtet auf „Activität" des Funkens. Um wenig absorbirbare und vom Magneten wenig ablenkbare Strahlen zu bekommen, erweist sich eben die Amplitude des ersten Stromstosses von grösserer Bedeutung als das Dämpfungsverhältniss. Verbindet man die Drahtenden *a* und *b* mit den Electroden eines Rohres der von Lenard[1]) benutzten Form, so erhält man in die Atmosphäre austretende Strahlen schon bei Drucken, wo mit dem Inductorium erzeugte Kathodenstrahlen trotz der grünen Fluorescenz des ganzen Glasrohres auch nicht in irgend merkbarem Grade das Aluminiumfoliefenster durchdringen. Das bei Teslaerregung austretende Strahlbüschel ist jedoch meist recht schwach und oft aussetzend. Etwas sicherer treffen die von der kleinen Aluminiumscheibe ausgehenden Strahlen auf das Fenster, wenn wir als zweite Electrode die das Fenster tragende Messingfassung, bez. den Platinrohrstutzen nehmen. Aber auch dann bleiben die Kathodenstrahlen im Rohre immer noch unruhig und man braucht nur die Hand einigermaassen zu nähern, um sie dauernd vom Fensterchen fernzuhalten. Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass die unter dem Einflusse genäherter Leiter „beweglichen" Strahlen dieselben Strahlen

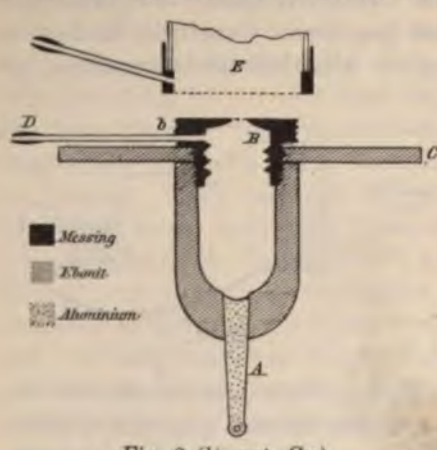


Fig. 2 ($^1/_2$ nat. Gr.).

1) Lenard, l. c. **51.** p. 228. 1894.

sind, welche dünne Schichten fester Körper zu durchsetzen vermögen. Auch anders gestaltete Glasröhren blieben wegen corrodirender Fünkchen von den Electrodenrändern nach den Glaswänden meist nur kurze Zeit in brauchbarem Zustande.

Besser, ja recht gut bewährt dagegen haben sich für die Erzeugung Lenard'scher Strahlen Hartgummikammern von der aus dem Querschnitte (Fig. 2) ersichtlichen Form und Grösse.[1]) Die Aluminiumelectrode *A* ist bis auf die dem Fenster gegenüberliegende Fläche ganz von Hartgummi umschlossen. Ob man sie so klein wie in der Figur und etwas concav wählte, oder ob sie eben war und den ganzen Boden des Röhrchens ausfüllte, gab ziemlich gleiche Resultate. Als andere Electrode dient die eingeschraubte Messingkappe *B* mit dem 2 mm grossen Loche für das Aluminiumfensterchen. Die Hartgummiplatte *C* verhindert directen Funkenübergang aussen herum zwischen *A* und *B*. Das angelöthete Metallrohr *D* führt mittels biegsamen dickwandigen Gummischlauches zur Quecksilberpumpe. Das äussere Gewinde *b* gestattet ein mit Messingfassung versehenes Glasrohr *E* anzuschrauben als Beobachtungsraum für Versuche in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken. Zur Kittung des Fensters wie zur Herstellung sämmtlicher Dichtungen dient Marineleim, der mit der Stichflamme eines Gaslöthrohres aufgeschmolzen wird. Es wurde dafür gesorgt, dass die Fensterfolie an einer Stelle metallischen Contact mit der Fassung hatte. Dann kann so ein 0,003 mm dickes „einmal geschlagenes“ Aluminiumblättchen wochenlang halten, auch wenn es täglich mehrere Stunden lang einen Theil der einen Electrode ausmacht. Nur von aussen auftreffende Fünkchen müssen ängstlich vom Fenster ferngehalten werden und das wird erleichtert, wenn man die Fassung *B* dauernd mit der Erde verbindet. Allerdings werden Stromamplitude und Strahlenintensität dadurch nicht unbedeutend geschwächt. Erdableitung von *B* ist auch nöthig, wenn der Beobachtungsraum ebenfalls evacuirt werden soll. Sonst stört zu sehr das leuchtende „Ansprechen“ des verdünnten Gases. Im übrigen gewährt

---

1) Rohr und Transformator können von Hrn. Institutsmechaniker Schlüter in Göttingen bezogen werden. Seiner freundlichen Unterstützung mit Rath und That danke ich auch die rasche Ueberwindung einer Reihe technischer Schwierigkeiten.

Schutz gegen fremdes Licht und eventuelle im Beobachtungsraume unbeabsichtigt entstehende Kathodenstrahlen der von Lenard angegebene Ueberzug der phosphorescenzfähigen Schirme mit Blattaluminium.

Mit der beschriebenen Anordnung kann die Mehrzahl der Lenard'schen Versuche auch ohne das Lenard'sche Experimentirgeschick bequem wiederholt und einem kleineren Hörerkreise demonstrirt werden. Eine Ausnahme bilden natürlich die Versuche über das Verhalten der Kathodenstrahlen im absoluten Vacuum, da sie ein vollständig dichtes Fenster erfordern und die Verwendung von Gummischläuchen ausschliessen, während es sonst bei dem Apparate genügt, durch gelegentliche Pumpenzüge das Vacuum nur unter etwa 0,02 mm Quecksilber zu halten. Selbst einem grossen Auditorium können Lenard'sche Strahlen mittels eines steil gegen das Fenster gestellten Baryumplatincyanürschirmes gezeigt werden. Der glänzend helle Halbkreis von einigen Centimetern Radius vergrössert sich um etwa ein Viertel, sobald man mit einem Schlauche Leuchtgas gegen das Fenster strömen lässt. Während es für Demonstrationsversuche geboten ist, sich die Mühe nicht verdriessen zu lassen und aus einmal geschlagenem Aluminiumblatt unter dem Mikroskop ein löcherfreies Stück auszusuchen, kann man für Zwecke, wo es nicht auf grosse Intensität ankommt, oft auch dünnstes Aluminiumwalzblech verwenden. Ich danke den Hinweis darauf der Liebenswürdigkeit meines Freundes R. Wachsmuth. Ihm war es gelungen, zwischen heissen Kupferblechen das dünnste Aluminiumband des Handels weiter als auf 0,01 mm Dicke und darunter fehlerfrei auszuwalzen. Mit solchem Fenstermaterial ist natürlich ungleich leichter hantiren, als mit der Folie selbst der besten Schlägereien.

Hochfrequenztransformator und Hartgummiröhrchen gestatten weiter, sich ohne jede Schwierigkeit noch von folgenden Thatsachen zu überzeugen.

Färbung von Salzen.

In freier Luft werden von den Kathodenstrahlen die gleichen chemischen Wirkungen ausgeübt, wie sie von Goldstein[1]) im

1) Goldstein, Wied. Ann. **54.** p. 371. 1895.

Erzeugungsrohre beobachtet worden sind. Ein vor das Fensterchen gelegter KCl-Krystall wird beispielsweise violett, NaCl gelbbraun, KBr hellblau. Ganz überraschend empfindlich gegen die Lenard'schen Strahlen sind die Platindoppelcyanüre. Calciumplatincyanürkrystalle bekommen bei häufiger Benutzung als Kathodenstrahlreagens einen rostbraunen Ueberzug, die Baryumplatincyanürschirme leuchtend orangerothe Flecke. Das veränderte Salz hat stark an Fluorescenzfähigkeit eingebüsst. Bei Tagesbeleuchtung nur ganz schwach sichtbare orangegelbe Flecke auf einem Röntgenschirme treten im Dunkeln von ultraviolettem Lichte oder Lenardstrahlen getroffen schon fast schwarz hervor. So ist es möglich, die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen auf einem Schirme nachzuweisen, der nur Bruchtheile einer Secunde direct an das Fenster gehalten wurde. Im Lichte gehen auch die Platincyanürveränderungen wieder zurück, doch ist z. B. über eine Stunde directer Sonnenbestrahlung nöthig, um eine in zwei Minuten erzeugte Rothfärbung von Baryumplatincyanür für das Auge wieder vollständig zum Verschwinden zu bringen. An den von intensiven Lenardstrahlen getroffenen Stellen leuchten die Röntgenschirme der im Handel befindlichen Art mehrere Minuten lang nach, doch rührt dies Leuchten nicht von dem Platincyanür her, sondern wahrscheinlich von einem Kreidegehalt der Pappe. Die linke Seite des Cartons erweist sich nämlich noch stärker phosphorescenzfähig als die mit den Platinsalzkrystallen überzogene. Reines Platindoppelcyanür ohne Bindemittel dagegen phosphorescirt weder vor noch nach der Umfärbung in merklichem Grade.

Entstehung von Röntgenstrahlen.

Sendet ein ausserhalb des Entladungsrohres von Kathodenstrahlen getroffener Körper Röntgen'sche *X*-Strahlen aus? Um ein Urtheil zu gewinnen, wie man die Versuchsanordnung treffen muss, prüfen wir zunächst ob und in welcher Art Röntgenstrahlen schon vom Lenardfensterchen selbst ausgehen.

Ein mit der Pappseite dem Rohre zugekehrter Baryumplatincyanürschirm oder licht- und kathodenstrahldicht in Cartons eingeschlossene photographische Platten lehren, dass Röntgenstrahlen bereits bei Gasdrucken und Spannungsamplituden (erzeugt durch kleine „active" Primärfunken) auftreten,

wo Kathodenstrahlen als solche die Aluminiumfolie noch nicht zu durchdringen vermögen. Geht man durch Verbesserung des Vacuums und Vergrösserung der Länge der Primärfunkenstrecke zum Regime maximaler Lenardstrahlenerzeugung über, so bekommt man auf senkrecht zur Rohraxe gestelltem Röntgenschirm oder photographischer Platte Bilder, wie die nebenstehenden (Fig. 3), und zwar geht die eine Figur in die andere über, wenn man den Commutator des Inductoriums umlegt.

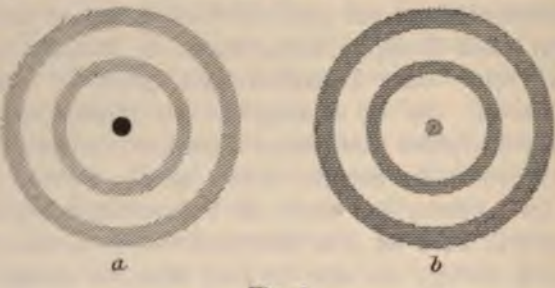


Fig. 3.

Wie die Exposition von Platten in verschiedenen Abständen und mit verschiedenen Neigungswinkeln gegen die Hartgummi-



Fig. 4.

rohraxe zeigt, handelt es sich um ein axiales recht scharf begrenztes Strahlbündel und um zwei ebenso scharf begrenzte trichterförmige. Diese Gebilde erklären sich einfach daraus, dass das Fenster Lochcamerabilder aller im Röhrchen vorhandenen Ausgangsstellen von Röntgenstrahlen liefern muss. Discussion der Erscheinungen im Einzelnen auf Grund einer Reihe ausgemessener Negativplatten würde nicht genug Interesse bieten. Als Beleg für die Richtigkeit der Erklärung möge vielmehr nur das angeführt werden: Je nachdem *A* oder *B* zur Erde abgeleitet ist, kann durch Regulirung der Funkenstrecke das Ringsystem oder der

Mittelstrahl völlig ausgelöscht werden. Ferner: Unter dem Einflusse eines dem Röhrchen genäherten Magneten wird in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise der centrale Fleck nach der einen Seite verschoben, die Helligkeit der Rinfigur dagegen nach der anderen Seite gedrängt. Am augenfälligsten tritt die Natur z. B. der Kreise als Lochcamerabilder hervor, wenn man die Verschlusskappe mit mehreren Fenstern versieht. Fig. 5 beispielsweise ist die Wiedergabe einer Photographie, wie man sie bei drei in einer geraden Linie nebeneinander liegenden runden Fensterchen erhält. Gegen die besprochenen Strahlbündel tritt eine vom Fenster aus gleichmässig nach allen Richtungen ausgehende Röntgenstrahlung an Intensität vollständig zurück.

Die Querschnittskizze (Fig. 6) zeigt, wie die mehrfach in schwarzes Papier eingehüllte photographische Platte P vor

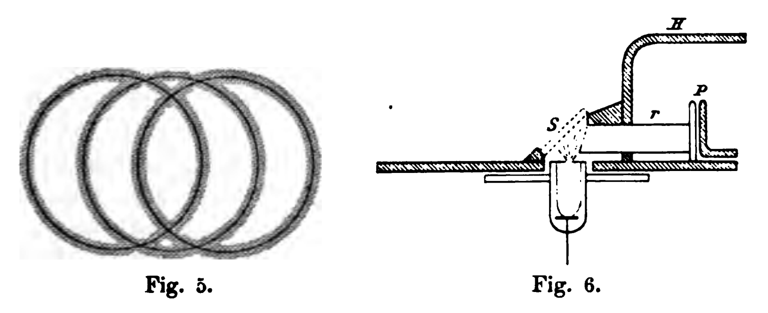


Fig. 5. Fig. 6.

den directen X-Strahlen des Hartgummiröhrchens geschützt werden kann. Die stark schraffirten Theile bestehen aus Blei. r ist ein in die Bleikammer H eingelöthetes Messingrohr. Bei S werden unter 45^0 gegen dessen Axe und gegen die Verticale die Platten aufgelegt, an denen die aus dem Fenster kommende Lenardstrahlung in Röntgenstrahlen umgewandelt werden soll. Solange kein fester Körper am Orte S befindlich ist, bleibt eine photographische Platte durch 10 Min. Exposition noch völlig unverändert. Legen wir ein Platinblech auf, so erscheint das Lumen des Messingrohres als scharfe schwarze Kreisfläche abgebildet. Dass es sich nicht um diffus reflectirte X-Strahlen handelte, ging daraus hervor, dass Aluminiumblech von 0,05 mm Dicke direct auf das Fenster gelegt jeden Effect des Platinbleches aufhob, während es die aus der Ebonitkammer kom-

menden Röntgenstrahlen kaum schwächte. Auch für die bei S an Platin entstandenen X-Strahlen war es durchlässig, wie sich zeigte, als die halbe Messingrohröffnung bei P mit ihm bedeckt wurde. Wie Platin verhielten sich auch Blei und Kupfer. Unvergleichlich viel schwächer Röntgenstrahlen erzeugend sind beispielsweise Aluminium und Glas. Gute Strahlen dagegen gab mit Uranoxyd überzogenes Aluminiumblech[1]), ebenso eine Krystallfläche von Calciumplatincyanür. Eigentlich quantitative Schlüsse können wegen der Unregelmässigkeiten im Spiele von Inductorium und Funkenstrecke aus aufeinander folgenden Aufnahmen nicht gezogen werden, zu schweigen von der schwierigen Constanthaltung des Gasdruckes. Man hat vielmehr ein Rohr mit zwei Fenstern zu verwenden. Es sind zwei Aufnahmen nöthig. Bei der einen Aufnahme befindet sich die Substanz 1 vor dem rechten, die Substanz 2 vor dem linken Fenster, bei der zweiten wird 1 von den Strahlen des linken, 2 von denen des rechten Fensters getroffen. Von der Ausführbarkeit der Methode kann man sich mit extemporirten Zurüstungen überzeugen. Merkwürdigerweise fand ich das Emissionsvermögen eines Kupferbleches unzweideutig grösser als das eines Platinbleches, während jüngst Kaufmann im Erzeugungsrohre die entgegengesetzte Beobachtung gemacht hat.[2]) Freilich scheint auch die Oberflächenbeschaffenheit bei der X-Strahlenemission eine merkliche Rolle zu spielen. Dass mit 0,05 mm dicker Aluminiumschicht überzogenes Platin sich praktisch wie reines Aluminium verhalten muss, war vorauszusehen; aber schon in der Luft angelaufenes Blei erwies sich etwas weniger activ als frisch blank geschabtes. Eine systematische Untersuchung hätte weiter Rücksicht zu nehmen auf den Einfluss der Dicke der Substanzschicht und etwaigen Einfluss electrostatischer Ladung. Auch der Prüfung des Emissionsvermögens von Flüssigkeiten für X-Strahlen scheinen keinerlei Schwierigkeiten im Wege zu stehen. Misslicher gestalten sich die Verhältnisse, wenn man eine experimentelle Antwort auf die Frage sucht, ob und in welchem Grade eine dünne, auf der Vorderseite von Lenardstrahlen getroffene Schicht

1) Langer, Naturw. Wochenschr. **12.** p. 188. 1897.

2) W. Kaufmann, Verhandl. d. physik. Gesellsch. zu Berlin. **16.** p. 117. 1897.

eines festen Körpers auf ihrer Rückseite Röntgenstrahlen aussendet. Vielleicht geht es hier überhaupt nicht ab ohne die Einschaltung einer gasverdünnten Beobachtungskammer, in der die Lenard'schen Strahlen von den aus dem Fenster mit austretenden X-Strahlen durch den Magneten getrennt werden. Eine derartige Vorrichtung bedingt aber immer höchst unbequeme Intensitätsverluste.

Leitendwerden der Luft.

Dicht am Fenster war ein Aluminiumrohr vorbeigeführt, das bei *a* (Fig. 7) eine mit 0,004 mm dicker Aluminiumfolie verschlossene Oeffnung hatte. Ein in Richtung des Pfeiles durchgeschickter Luftstrom entlädt das mit beliebigem Vorzeichen geladene Electroskop *b*, sobald das Lenardrohr *c* in Thätigkeit gesetzt wird. Schiebt man dagegen gewalztes Aluminium von 0,05 mm Stärke zwischen die beiden Fenster, so erfolgt das Zusammenfallen der Electroskopblättchen zwei- bis dreimal langsamer. Da von so dünnen Aluminiumschichten die X-Strahlen nur wenig geschwächt werden und da andererseits die an den Aluminiumrohrwandungen durch die Kathodenstrahlen geweckten Röntgenstrahlen ausserordentlich schwach sind gegen die direct aus dem Vacuumröhrchen kommenden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass ein Theil der Wirkung primär von den Lenard'schen Strahlen herrührt. Für eine endgültige Entscheidung ist ein derartiges Experiment natürlich nicht sauber genug. Seine Mittheilung mag nur als Anregung zu exacterer Inangriffnahme der Aufgabe gelten. Legt man bei *d* und *e*, d. h. zwischen die Aluminiumrohrwand und zwischen einen in der Rohraxe isolirt angebrachten Draht eine genügend hohe Potentialdifferenz an, so wird auch bei Eindringen von Kathodenstrahlen in den Luftstrom dessen Leitfähigkeit wieder aufgehoben, ebenso wie bei dem durch

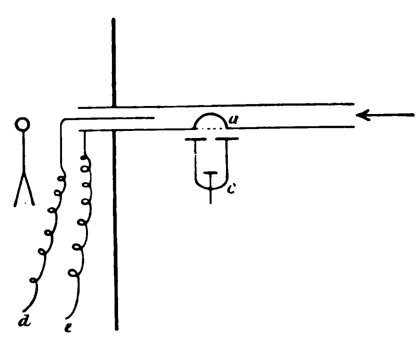


Fig. 7.

reine X-Strahlung erzeugten Leitungsvermögen.[1]) Dieser Giese-Thomson'sche Versuch[2]), leitende Gase durch Entionisirung nicht leitend zu machen, gelingt in gleicher Weise mit Luft, die ihr Leitungsvermögen durch Hinstreichen über feuchte Phosphorstückchen erlangt hat. Das Experiment eignet sich sogar zum Vorlesungsversuche. Uebrigens war dies Resultat nach den Arbeiten von Elster und Geitel[3]) und von Naccari[4]) mit Sicherheit vorauszusagen. Bei Studien über das zeitliche Abklingen der Leitfähigkeit von Röntgenluft unter dem Gesichtspunkte des Massenwirkungsgesetzes, wie solche von J. J. Thomson und E. Rutherford bereits begonnen sind, wären vielleicht Parallelversuche mit Lenardluft und mit Phosphorluft nicht unzweckmässig.

Die mitgetheilten Resultate lassen sich dahin zusammenfassen, dass in den geprüften Beziehungen sich Kathodenstrahlen ausserhalb des Erzeugungsraumes gerade so verhalten, wie im Erzeugungsraume selbst.

Göttingen, Pfingsten 1897.

---

1) J. J. Thomson u. E. Rutterford, Phil. Mag. (5) **42**. p. 392. 1896.
2) Giese, Wied. Ann. **17**. p. 255. 1882.
3) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **39**. p. 323. 1890.
4) Naccari, Atti Torino **25**. p. 384. 1889/1890.

(Eingegangen 17. Juni 1897.)

9. *Ueber die magnetische Schirmwirkung in den gedämpften Wechselfeldern von Flaschenentladungen; von J. A. Erskine.*

1. Rutherford hat bewiesen[1]), dass eine bis zur Sättigung magnetisirte glasharte Stahlnadel ein sehr geeignetes Mittel ist, um schnelle electrische Oscillationen nachzuweisen.

In der vorliegenden Untersuchung wird dieses Mittel dazu angewandt, einige Punkte über die Abschirmung der magnetischen Kraft in den durch die Entladung Leydener Flaschen erzeugten magnetischen Wechselfeldern zu erforschen.

Wenn man einen Leiter in ein magnetisches Wechselfeld bringt, so sucht der inducirte Strom das Feld constant zu erhalten.

Aendert sich das Feld sehr schnell, wie z. B. bei dem Hertz'schen Oscillator, so ist ein sehr dünnes Metallblatt ein vollständiger Schirm; aber bei Schwingungszahlen, wie sie bei der Entladung gewöhnlicher Leydener Flaschen auftreten, ist eine sehr beträchtliche Dicke nothwendig, um die ganze Wirkung abzuschirmen.

Bei den vorliegenden Versuchen war die Schwingungszahl von der Grössenordnung 10^6.

Die Schirme waren Cylinder aus Stanniol in der Weise angefertigt, dass man Glasröhren mit Stanniol belegte.

2. Die Schirmwirkung wurde auf folgende Weise bestimmt. In den Stromkreis eines durch eine Voss'sche Influenzmaschine geladenen Condensators schaltete man ein Funkenmikrometer und sieben Spulen ein, fünf von bez. $^1/_3$, $^2/_3$, 1, $^4/_3$, $^5/_3$ Windungen pro Centimeter und zwei von zwei Windungen pro Centimeter.

Zuerst wurde die Ablenkung gemessen, welche eine bis zur Sättigung magnetisirte Stahlnadel, die *Prüfungsnadel*, in einem bestimmten Abstand der Nadel eines Magnetometers ertheilte.

1) Rutherford, Trans. New Zealand Phil. Institute 1894. p. 488 und Trans. Royal Society, 18. Juni 1896.

Dann wurde die Prüfungsnadel in eine der Spulen des Stromkreises gebracht und eine Entladung durch den Stromkreis geleitet. Die hierdurch theilweise entmagnetisirte Prüfungsnadel wurde wieder einer Prüfung durch das Magnetometer unterworfen und die Abnahme der Ablenkung gemessen.

Die wieder wie zuvor magnetisirte Prüfungsnadel wurde hierauf in die anderen Spulen des Stromkreises gebracht und ähnliche Beobachtungen gemacht.

Dann wurde eine Curve gezeichnet, deren Abscissen den Windungszahlen pro Centimeter, deren Ordinaten der Abnahme der Ablenkung proportional waren.

Endlich wurde die Prüfungsnadel wieder in eine der Spulen von zwei Windungen pro Centimeter gebracht und von einem Schirm aus Stanniol umgeben. Eine Entladung wurde durch den Stromkreis geleitet und die Abnahme der Ablenkung wie vorher beobachtet.

Aus der früher gezeichneten Curve konnte man die Windungszahl pro Centimeter, welche dieselbe Wirkung ohne Schirm hervorruft, entnehmen, also die durch den Schirm bewirkte Abnahme des magnetischen Feldes bestimmen.

Bezeichnen wir nämlich mit n die Windungszahl pro Centimeter einer Spule, in welcher die Prüfungsnadel von einem Schirme umgeben sich befand, und mit n' die Windungszahl pro Centimeter einer Spule, welche ohne Schirm dieselbe Wirkung hervorbringt, so beträgt die Schirmwirkung

$$\frac{n - n'}{n} \times 100 \text{ Proc.}$$

3. Je nach der Richtung, welche man der Nadel giebt, wirkt die erste Halbschwingung der Entladung entmagnetisirend oder magnetisirend. Im ersten Fall bringen die erste, dritte, fünfte . . . Halbschwingung Entmagnetisirung hervor; die zweite, vierte . . . Magnetisirung.

Im zweiten Falle bringen die geraden Halbschwingungen Entmagnetisirung, die ungeraden Magnetisirung hervor.

Im ersten Fall aber hat die erste Halbschwingung fast gar keine Wirkung, weil die Nadel schon bis zur Sättigung magnetisirt ist.

Fortan werden wir diese Richtungen als „Richtung a“ und „Richtung b“ bezeichnen. Bei der Richtung a bringen

die ungeraden, bei der Richtung *b* die geraden Halbschwingungen Entmagnetisirung vor.

4. Wenn das von jeder Halbschwingung erzeugte Feld in demselben Verhältniss vermindert würde, so wäre die Methode vollständig richtig. Es geht aber aus den Versuchen hervor, dass bei der „Richtung *a*" die Schirmwirkung viel kleiner als bei der „Richtung *b*" ist, d. h. dass die Wirkung der ungeraden Halbschwingungen weniger geschwächt ist, als die der geraden. Hieraus ergiebt sich ein Fehler in der Methode[1]), da in den abgeschirmten Wechselfeldern die Amplituden der aufeinander folgenden Halbschwingungen in einem anderen Verhältniss zu einander stehen, als in den nicht abgeschirmten.

Wahrscheinlich ist indessen dieser Fehler nicht sehr gross, denn die durch die erste wirksame Halbschwingung hervorgebrachte Abnahme des magnetischen Momentes wird im Vergleich zu der Gesammtwirkung der folgenden Halbschwingungen gross sein.[2])

5. *Apparate.* Der äussere Durchmesser der benutzten Leydener Flaschen betrug 10,6 cm, die Dicke des Glases 0,3 cm, die Höhe der Stanniolbelegung 18 cm. Die Länge der Prüfungsnadel betrug etwa 5 cm. Die in den Stromkreis eingeschalteten Spulen hatten eine Länge von etwa 19 cm, einen Durchmesser von 4 cm.

Der Durchmesser der Schirme betrug, abgesehen von der (§ 9) mitgetheilten Versuchsreihe, 2,3 cm, ihre Länge 16 cm. Eine einzelne Stanniollage hatte eine Dicke von 0,00111 cm. Es wurden 1, 2, 3, 5, 8 und 12 Lagen gebraucht. Bei Schirmen aus nur einer Lage muss für eine gute metallische Berührung an der Verbindungsstelle gesorgt werden. Das geschieht auf folgende Weise.

Auf ein Glasrohr wird zuerst ein schmaler Streifen Stanniol der Länge nach geklebt. Um diesen liegt ein anderer auf dieselbe Weise befestigter Stanniolstreifen, der das Glasrohr der Breite nach vollständig umhüllt, und zwar so, dass das eine Ende in der Mitte dem zuerst erwähnten Stanniol-

1) Bei der Richtung *a* ist die Schirmwirkung etwas grösser als die durch diese Methode gefundene, bei der Richtung *b* etwas kleiner.

2) Rutherford, Trans. Royal Society, 18. Juni 1896.

streifen aufliegt, das andere Ende ein wenig über den Rand des zweiten Stanniolstreifens hervorragt und auf diesen festgeklebt ist (vgl. Fig. 1).

Wird der Schirm der Länge nach gespalten, so ist die Schirmwirkung kaum bemerklich, wenn nur eine Stanniollage von der gegebenen Dicke benutzt wird; bei acht oder zehn Lagen übereinander ist die Schirmwirkung leicht bemerklich, wenn auch klein im Vergleich zu der durch den ununterbrochenen Schirm bewirkten.



Fig. 1.

6. Es wurde untersucht, ob die Einsetzung eines Schirmes in eine Spule eine bemerkbare Wirkung auf den in den Stromkreis fliessenden Strom hatte.

Die Nadel wurde dazu in eine der Spulen gebracht und die Entmagnetisirung beobachtet, zuerst wenn ein Schirm sich

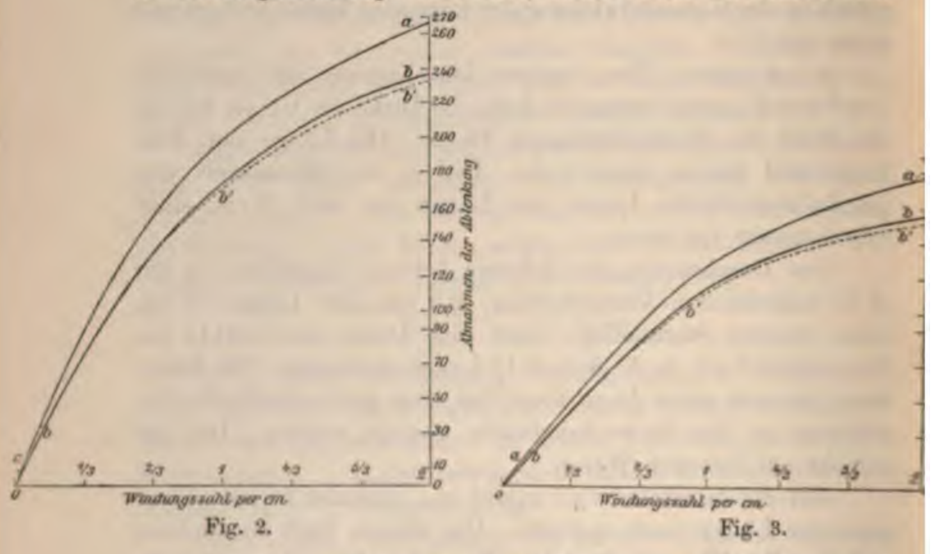


Fig. 2. Fig. 3.

in einer der anderen Spulen befand, nachher ohne diesen Schirm.

Bei der Richtung *a* ist die Wirkung zu klein, um beobachtet zu werden, bei der Richtung *b* ist sie wahrnehmbar, aber nicht so gross, dass man dafür eine Correction machen müsste. (Vgl. Fig. 2 und 3.)

Die Curven *b b* und *a a* zeigen die Entmagnetisirung bezüglich der Richtungen *b* und *a* ohne Schirm. Die auf die Richtung *b* bezüglichen punktirten Curven *b' b'* entsprechen dem Falle, dass ein Schirm von $^1/_{300}$ cm Dicke in einer der Spulen von zwei Windungen pro Centimeter lag.

Bei den Versuchen wurde die Flaschencapacität, die Schlagweite, endlich Dicke und Durchmesser des Schirmes variirt.

7. *Die Schirmwirkung nimmt zu, wenn die Capacität abnimmt.*

Dies geht aus den folgenden Tabellen hervor, aus Ia für die Richtung *a*, aus Ib für die Richtung *b*. Die Funkenlänge betrug hier 0,4 cm.

Tabelle Ia.

Schirmwirkung (Procent).

Dicke des Schirmes	Capacität $^1/_2$	1	2
0,00111 cm	59	44	21
0,00222 „	73	61	39
0,00333 „	81	79	62
0,00555 „	88	87	75
0,00888 „	96	92	86
0,01332 „	99	95	92

Tabelle Ib.

Schirmwirkung (Procent).

Dicke des Schirmes	Capacität $^1/_2$	1	2
0,00111 cm	83	77	65
0,00222 „	94	85	81
0,00333 „	98	94	93
0,00555 „	100	97	96
0,00888 „		100	99

8. Für die Richtung *a* nimmt die Schirmwirkung mit zunehmender Länge der Funkenstrecke ein wenig ab; für die Richtung *b* ändert sie sich kaum merklich mit der Länge der Funkenstrecke.

Dies zeigen die in den Tabellen IIa und IIb angeführten Versuche, bei welchen der Condensator aus zwei nebeneinander geschalteten Leydener Flaschen bestand.

Tabelle IIa.

Richtung a. Schirmwirkung (Procent).

Dicke des Schirmes	Funkenlänge 0,2	0,3	0,4	0,6
0,00111 cm	28	23	21	22
0,00222 „	47	44	39	39
0,00333 „	69	64	62	58
0,00555 „	82	79	75	74
0,00888 „	90	88	86	87
0,01332 „	94	92	92	92

Tabelle IIb.

Richtung b. Schirmwirkung (Procent).

Dicke des Schirmes	Funkenlänge 0,2	0,3	0,4	0,6
0,00111 cm	67	70	65	64
0,00222 „	86	84	81	77
0,00333 „	94	93	93	92
0,00555 „	97	96	96	97
0,00888 „	100	99	99	99

9. *Die Schirmwirkung nimmt mit abnehmendem Schirmdurchmesser ab.* Dies zeigt Tabelle III.[1]) Hier betrug die Dicke des Schirmes 0,00116 cm, die Funkenlänge 0,37 cm.

Tabelle III.

Schirmwirkung (Procent).

Durchmesser des Schirmes	bei der Richtung a	bei der Richtung b
1,44 cm	47	81,5
1,10 „	41	70,5
0,80 „	36	65

10. Die Schirmwirkung nimmt mit der Schirmdicke zu, wie aus den vorher gegebenen Tabellen I und II hervorgeht.

Bezeichnen wir mit H die Feldstärke, mit x die Dicke des Schirmes, so wird die Schirmwirkung annähernd durch die Formel $H(1 - e^{-cx})$ dargestellt; doch liefert die Formel für grosse Dicken zu grosse, für kleine Dicken zu kleine Werthe.

1) Die bei diesen Versuchen benutzten Apparate sind nicht die, welche unter 5. beschrieben sind.

11. *Endlich zeigen die Tabellen, dass die Schirmwirkung bei der Richtung a viel kleiner als bei der Richtung b ist.*

12. Die geschilderten Versuchsergebnisse finden ihre Erklärung durch die Betrachtung des Stromes, welcher in dem secundären Stromkreise inducirt wird, wenn eine Flaschenentladung den primären Stromkreis durchfliesst.

Es sei L_1 der Selbstinductionscoefficient des primären Stromkreises, L_2 der des secundären oder des Schirmes, W_1 und W_2 deren Widerstände, M der Inductionscoefficient der zwei Stromkreise aufeinander. Es sei ferner E die Ladung des Condensators zu irgend einem Moment, C dessen Capacität, i_1 die Stromstärke in dem primären Stromkreise, i_2 die in dem secundären. M war immer klein im Vergleich zu L_1. (Vgl. unter 6.) Für den primären Stromkreis haben wir die Gleichung:

$$(1)\qquad L_1 \frac{d\,i_1}{d\,t} + M \frac{d\,i_2}{d\,t} + W_1\, i_1 - \frac{E}{C} = 0,$$

oder

$$(1')\qquad L_1 \frac{d^2 E}{d\,t^2} + W \frac{d\,E}{d\,t} + \frac{E}{C} - M \frac{d\,i_2}{dt} = 0;$$

für den secundären

$$(2)\qquad L_2 \frac{d\,i_2}{d\,t} + M \frac{d\,i_1}{d\,t} + W_2\, i_2 = 0,$$

oder

$$(2')\qquad M \frac{d^2 E}{d\,t^2} - L_2 \frac{d\,i_2}{d\,t} - W_2\, i_2 = 0.$$

Wenn wir E und L_2 aus den Gleichungen (1') und (2') abwechselnd eliminiren, so bekommen wir zwei lineare Gleichungen der dritten Ordnung und, da die Ströme oscillirend sind, haben die Auflösungen die Formen

$$E = A\, e^{-q\,t} \cos(p\,t + \alpha) + B\, e^{-\lambda\,t}$$
$$i_2 = F e^{-q\,t} \sin(p\,t + \beta) + G\, e^{-\lambda\,t},$$

wobei mit $-q + p\sqrt{-1}$, $-q - p\sqrt{-1}$ und λ die Wurzeln der entsprechenden cubischen Gleichung bezeichnet sind.

13. Die symbolische Auflösung der cubischen Gleichung ist nutzlos; da aber M klein im Vergleich zu L_1 ist, so können wir eine angenäherte Lösung dadurch erhalten, dass wir in Gleichung (1') $M(d\,i_2/d\,t)$ vernachlässigen und den so gefundenen Werth von i_1 in Gleichung (2) substituiren.

In diesem Fall folgt aus (1'):

$$E = \frac{E_0}{\cos\theta} e^{-qt} \cos(pt - \theta)$$

wobei

$$p = \sqrt{\left\{\frac{1}{L_1 C} - \frac{W_1^2}{4 L_1^2}\right\}}, \qquad q = \frac{W_1}{2 L_1}, \qquad \operatorname{tg}\theta = \frac{q}{p}$$

und E_0 die ursprüngliche Ladung des Condensators ist. Hieraus ergiebt sich

$$i_1 = -\frac{dE}{dt} = \frac{E_0(p^2 + q^2)}{p} e^{-qt} \sin pt,$$

$$\frac{d i_1}{dt} = \frac{E_0(p^2 + q^2)^{3/2}}{p} e^{-qt} \cos(pt + \theta).$$

Nach Substituirung dieses Werthes in Gleichung (2) erhalten wir

$$\frac{d i_2}{dt} + \frac{W_2}{L_2} i_2 + \frac{M E_0}{L_2 p}(p^2 + q^2)^{3/2} e^{-qt} \cos(pt + \theta) = 0,$$

mithin

$$i_2 e^{\frac{W_2}{L_2}t} = k(\text{const.}) - \frac{M E_0}{L_2 p}(p_2 + q_2)^{3/2} \int e^{-qt + \frac{W_2}{L_2}t} \cos(pt + \theta)\, dt,$$

$$i_2 = k e^{-\frac{W_2}{L_2}t} - \frac{M E_0}{L_2 p}(p^2 + q^2)^{3/2} e^{-qt} \frac{\left(\frac{W_2}{L_2} - q\right)\cos(pt + \theta) + p \sin(pt + \theta)}{\left(\frac{W_2}{L_2} - q\right)^2 + p^2}$$

$$= k e^{-\frac{W_2}{L_2}t} - \frac{M E_0}{L_2 p} \frac{(p^2 + q^2)^{3/2}}{\left\{p^2 + \left(\frac{W_2}{L_2} - q\right)^2\right\}^{1/2}} e^{-qt} \sin(pt + \theta + \eta),$$

wobei

$$\operatorname{tg}\eta = \frac{\frac{W_2}{L_2} - q}{p}.$$

Aus der Bedingung, dass für $t = 0$, $i_2 = 0$, können wir k finden, so erhalten wir schliesslich

$$(3)\quad i_2 = \frac{M E_0}{L_2 p} \frac{(p^2 + q^2)^{3/2}}{\left\{p^2 + \left(\frac{W_2}{L_2} - q\right)^2\right\}^{1/2}} \left\{\sin(\theta + \eta) e^{-\frac{W_2}{L_2}t} - e^{-qt} \sin(pt + \theta + \eta)\right\}.$$

14. Nach (3) wird der Strom i_2 durch die Superposition zweier Ströme gebildet; der eine hat constante Richtung und zwar die der ersten Halbschwingung des primären Stromes; der zweite ist ein oscillirender Strom von abnehmender Amplitude, dessen Dämpfung dieselbe wie die des primären Stromes

ist und welcher eine Phasenverschiebung von $(\pi + \theta + \eta)$ gegen den primären Strom hat.

Der erste Theil vermindert die Amplituden der ungeraden Halbschwingungen, vergrössert die der geraden.

Bei cylindrischen Schirmen, wie den bei diesen Versuchen gebrauchten, ist W_2/L_2 der Kleinheit des L_2 wegen[1]) gross im Vergleich zu q; mithin erlischt der erstgenannte Strom sehr schnell und wirkt am meisten auf die erste Halbschwingung. Besteht der secundäre Stromkreis aus einer Spule, so ist W_2/L_2 von derselben Grössenordnung wie q und kann auch kleiner als q sein. In diesem Falle erlischt der erste Strom viel langsamer.

Die Schirmwirkung hängt nicht bloss von der Grösse des inducirten Stromes, sondern auch von der Phase des oscillirenden Theils ab.

Wenn, wie bei sehr schnellen Schwingungen, die Phasendifferenz zwischen dem primären und dem in dem Schirm inducirten Strome einer Halbschwingungsdauer sich nähert, so ist die Schirmwirkung gross; nähert sich dagegen, wie bei langsamen Schwingungen, die Phasendifferenz einer Viertelschwingungsdauer, so ist sie klein.

15. *Mit abnehmender Capacität des Condensators nimmt nach § 7 die Schirmwirkung zu.*

In der That nimmt mit abnehmender Capacität p zu, infolge dessen nach Gleichung (3) die Phasendifferenz der Ströme sich einer Halbschwingungsdauer nähert.

Es kommt hinzu, dass das Verhältniss der Amplitude einer Halbschwingung des secundären Stromes zu der der entsprechenden Halbschwingung des primären Stromes mit p zunimmt; denn dieses Verhältniss hängt hauptsächlich von dem Ausdruck

$$\frac{M}{L_2} \frac{(p^2 + q^2)^{\frac{1}{2}}}{\left\{p^2 + \left(\frac{W_2}{L_2} - q\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}}}$$

ab, welcher mit p zunimmt, sofern, wie in dem vorliegenden Fall, W_2/L_2 grösser als $2q$ ist.

---

1) Für senkrecht zur Axe fliessende Ströme war der Selbstinductionscoefficient der gebrauchten Schirme nicht grösser als 3,3.

Mit zunehmendem p nimmt $\sin(0 + \eta)$, damit das Verhältniss des ersten Gliedes zum zweiten in der rechten Seite der Gleichung (3), damit endlich das Verhältniss der Schirmwirkung bei der Richtung b zu der bei der Richtung a[1]) ab, wie die Versuche der Tabellen Ia und Ib gezeigt haben.

16. Die bei der Richtung a beobachtete Abnahme der Schirmwirkung mit zunehmender Funkenlänge kann, wie sich aus der Discussion von (3) ableiten lässt, daher rühren, dass der Widerstand der Funkenstrecke mit deren Länge zunimmt.

Die Erklärung hängt von der Veränderung des zweiten Gliedes des Ausdruckes für i_2 mit W_1 ab.

17. *Die Schirmwirkung nimmt mit dem Durchmesser des Schirmes ab* aus doppeltem Grunde.

1. M und L_2 sind dem Quadrat des Durchmessers, W_2 ist dem Durchmesser selbst proportional; daher ist M_2/L von dem Durchmesser unabhängig, W_2/L_2 dem Durchmesser umgekehrt proportional.

Daher nimmt nach Gleichung (3) die Oscillationsweite des inducirten Stromes mit abnehmendem Durchmesser ab.

2. Da

$$\operatorname{tg} \eta = \frac{\frac{W_2}{L_2} - q}{p}$$

so weicht die Phasendifferenz zwischen primären und secundären Strömen um so mehr von einer Halbschwingungsdauer ab, je grösser W_2/L_2 ist.

18. Die Vorgänge bei der Veränderung des Widerstandes des Schirmes lassen sich auf ähnliche Weise aus der Variation von W_2/L_2 erklären.

Noch ist zu bemerken, dass, solange

$$\left(\frac{W_2}{L_2} - q\right)\sec^2 \eta \,.\, t < 1,$$

wie es für die erste Viertelschwingungsdauer zutrifft, das erste Glied des Ausdrucks für i_2 (Gleichung (3)) gegen das zweite mit abnehmendem W_2 abnimmt;

---

1) Vgl. 14. und 19.

denn

$$\frac{d}{d\left(\frac{W_2}{L_2}\right)}\left\{\sin(\theta+\eta)\, e^{-\frac{W_2}{L_2}t}\right\}$$

$$= \frac{e^{-\frac{W_2}{L_2}t}\cos(\theta+\eta)}{p}\{\cos^2\eta - p\,t\,\mathrm{tg}(\theta+\eta)\}$$

$$= \frac{e^{-\frac{W_2}{L_2}t}\cos(\theta+\eta)}{p}\left\{\cos^2\eta - \left(\frac{W_2}{L_2}-q\right)t\right\}$$

Deshalb nimmt $\sin(\theta+\eta)\, e^{-(W_2/L_2)t}$ mit W_2/L_2 ab, solange $(W_2/L_2 - q)\sec^2\eta\,.\,t$ weniger als die Einheit beträgt.

Da W_2 mit zunehmender Dicke des Schirmes abnimmt, so muss, wie aus den gegebenen Tabellen hervorgeht, das Verhältniss der Schirmwirkung bei der Richtung *b* zu der bei der Richtung *a* mit zunehmender Dicke abnehmen.[1])

Ist der Schirm ein vollkommener Leiter, so geht Gleichung (3) über in

$$i_2 = \frac{M E_0 (p^2+q^2)}{L_2\, p}\, e^{-qt}\sin pt$$

und die Phasendifferenz zwischen dem primären und dem secundären Strome beträgt gerade eine Halbschwingungsdauer.

19. Aus Gleichung (3) erklärt sich auch, weshalb bei der Richtung *a* die Schirmwirkung kleiner als bei der Richtung *b* ist.

Aus dieser Gleichung geht nämlich hervor, dass das Verhältniss der Amplitude einer Halbschwingung des primären Stromes zu der der entsprechenden Halbschwingung des secundären Stromes bei den ungeraden Halbschwingungen grösser als bei den geraden ist; denn der dem ersten Gliede von i_2 (Gl. 3) entsprechende Theil des secundären Stomes schwächt die ungeraden, verstärkt die geraden Halbschwingungen des secundären Stromes.

20. Um diese Erklärung experimentell zu prüfen, wurde in eine der Spulen des primären Stromkreises eine kleine secundäre Spule gebracht und diese mit einer zweiten Spule, in der sich eine magnetisirte Nadel befand, verbunden.

Die secundäre Spule hatte, bei einer Länge von 6 cm und

1) Vgl. 14 und 19.

einem Durchmesser von 1 cm, 22 Windungen. Die Spule, in welche die Nadel gebracht wurde, besass 31 Windungen, eine Länge von 8 cm und einen Durchmesser von 0,7 cm.

Unter gewissen Umständen ergab sich eine grössere Entmagnetisirung, wenn die Nadel in der Richtung *b*, als wenn sie in der Richtung *a* in die Spule gebracht wurde[1]); während wenn die Nadel in eine Spule des primären Stromkreises gelegt wurde, die Entmagnetisirung stets grösser für die Richtung *a* als für die Richtung *b* war. Daraus geht hervor, dass das Verhältniss der Amplitude einer geraden Halbschwingung zu der der vorhergehenden ungeraden grösser für den secundären Strom, als für den primären ist und dies genügt, die grössere Schirmwirkung bei der Richtung *b* zu erklären.

Weiter nimmt, wie oben[2]) bewiesen, das erste Glied in dem Ausdruck für i_2 gegen das zweite mit W_2/L_2 zu, wenn $(W_2/L_2 - q) \sec^2 \eta . t$ kleiner als die Einheit ist[3]); dementsprechend konnte man, wenn die Entmagnetisirung für die Richtung *a* grösser, als für die Richtung *b* gefunden war, dieses Resultat dadurch umkehren, dass man W_2/L_2 vergrösserte.

Ueberwog noch, wenn vor Prüfung der Entmagnetisirung mehrere Entladungen durchgeleitet wurden, die Entmagnetisirung für die Richtung *a*, so konnte man durch weitere Vergrösserung von W_2/L_2 die grössere Entmagnetisirung für die Richtung *b* auch für den Fall mehrerer Entladungen erhalten. So erhielt man folgende Werthe der Entmagnetisirung (Abnahme der Ablenkung) als die secundäre Spule in eine der Spulen des primären Stromkreises, welche 2 Windungen pro Centimeter besass, gebracht wurde

1) Hieraus ergiebt sich nicht nothwendig, dass die Amplitude der ersten Halbschwingung kleiner als die der zweiten ist, oder die Amplitude einer ungeraden Halbschwingung kleiner als die der folgenden geraden; denn selbst wenn die Amplitude jeder geraden Halbschwingung gleich oder auch etwas kleiner als die der vorhergehenden ungeraden ist, kann die grössere Entmagnetisirung bei der Richtung *b* auftreten.

2) § 18.

3) Ist W_2/L_2 kleiner als q, so ist dies immer der Fall. Wenn W_2/L_2 grösser als q ist, da diese beiden klein im Vergleich zu p sind, nimmt während einer beträchtlichen Zahl der Schwingungen das erste Glied gegen das zweite mit W_2/L_2 zu.

Richtung	*a*	1 Entladung	160	6 Entladungen	257
„	*b*	„	166	„	195

Nachdem ein Widerstand von etwa 2 Ohm in den secundären Stromkreis eingefügt war

Richtung	*a*	1 Entladung	140	6 Entladungen	180
„	*b*	„	160	„	189

Als die secundäre Spule in die Spule des primären Stromkreises, welche 1 Windung per Centimeter besass, gebracht wurde, ergab sich

Richtung	*a*	1 Entladung	107	6 Entladungen	155
„	*b*	„	104	„	128

Nach Einfügung des Widerstandes in den secundären Stromkreis

Richtung	*a*	1 Entladung	77	6 Entladungen	90
„	*b*	„	88	„	110

Bei diesen Versuchen betrug die von der Nadel hervorgebrachte ursprüngliche Ablenkung 405.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Warburg für seine Liebenswürdigkeit, mich mit Rath und That zu unterstützen, zu danken.

Berlin, Phys. Inst. der Universität, 4. Juni 1897.

(Eingegangen 14. Juni 1897.)

10. *Ueber die ponderomotorische Wirkung der Wellen auf ruhende Resonatoren. III. Akustische Hohlresonatoren;* von Peter Lebedew.

Anschliessend an meine früheren Untersuchungen der ponderomotorischen Wirkung, welche electromagnetische[1]) und hydrodynamische[2]) Oscillationen auf entsprechende Resonatoren ausüben, habe ich die Wirkung von Schallwellen in derselben Richtung weiter verfolgt.

Die verschiedenen Erscheinungen und insbesondere die ponderomotorischen Wirkungen, welche eine auf den Resonator fallende Schallwelle hervorbringt, wurden von V. Dvořak entdeckt und eingehend untersucht. Abgesehen von dem sehr complicirten Falle, bei welchem der Resonator sich in unmittelbarer Nähe der Schallquelle befand und mit der letzteren ein conjugirtes schwingendes System bildet, lassen sich die beobachteten ponderomotorischen Kräfte ihrem Ursprunge nach in drei getrennte Kategorien zusammenfassen:

a) *Directe Wirkung* der auffallenden Schallwelle auf den Resonator*körper*, wie auf ein jedes andere, von der Welle getroffene Hinderniss, eine Wirkung, welche nur von der äusseren Form und nicht von seiner Abstimmung abhängt; eine solche Einwirkung der Schallwelle wurde bereits früher von Guyot und Schellbach[3]) gefunden und vielfach von anderen Forschern untersucht. Diese Erscheinungen lassen sich auf die Kräfte eines bekannten hydrodynamischen Problems zurückführen, welchen sich bei sehr starken Schallerregungen noch störende Wirkungen von Wirbeln, Luftströmungen etc. superponiren.

b) *Reactionskräfte*, welche auf einen tönenden Körper der Richtung der ausgestrahlten Welle entgegengesetzt wirken;

---

1) P. Lebedew, Wied. Ann. **52**. p. 621. 1894.

2) P. Lebedew, Wied. Ann. **59**. p. 116. 1896.

3) Vgl. Bertin, Ann. de Chim. et de Phys. (4) **25**. p. 199. 1872.

im Falle eines Resonators ist sie von der Richtung der erregenden Welle unabhängig und erreicht unter sonst gleichen Umständen ihr Maximum bei maximaler Resonanz, weil in diesem Falle die Eigenschwingungen des Resonators am grössten sind. Diese Reactionskräfte sind bei einseitig wirkenden Hohlresonatoren stark genug, um eine kräftige Bewegung des Apparates zu verursachen, wie es V. Dvořák[1]) zuerst nachgewiesen hat und zur Construction seines bekannten akustischen Reactionsrades verwendete; bei solchen Resonatoren, welche die Energie symmetrisch ausstrahlen (z. B. bei Saiten, Membranen etc.), können sich diese Kräfte aufheben.

c) *Wechselwirkungen* der erregenden und der im Resonator erzwungenen Schwingungen werden gleichfalls von ponderomotorischen Kräften begleitet, welche sich der directen Wirkung der Welle und den Reactionskräften des Resonators superponiren und in den meisten Fällen von diesen verdeckt werden; aus den zahlreichen Beobachtungen von V. Dvořák lässt sich diese Wechselwirkung am deutlichsten aus den Versuchen mit resonirenden Membranen[2]) ersehen, da in diesem Falle die Reactionskräfte aus Symmetriegründen keinen Einfluss ausübten und die Anziehung für höher gestimmte und Abstossung für tiefer gestimmte Membranen wohl auf diese Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Der Zweck der nachfolgenden Arbeit ist *die ponderomotorischen Kräfte dieser Wechselwirkung für einseitig offene Hohlresonatoren* getrennt von directen Wirkungen der Schallwelle und den Reactionskräften des Resonators experimentell zu untersuchen und ihre Abhängigkeit von der Resonanz festzustellen.

1. Die Versuchsanordnung.

In derselben Weise wie V. Dvořák bediente ich mich eines Kundt'schen Stabes als Schwingungsquelle und einer dünnwandigen Glasröhre als Cylinderresonator, dessen Abstimmung durch Verschieben eines Korkstempels in weiten Grenzen leicht variirt werden kann; die auf den Resonator

---

1) V. Dvořák. Ber. d. Wien. Akad. **72.** II. Abth. p. 213. 1875; Pogg. Ann. **157.** p. 42. 1876; Wied. Ann. **3.** p. 328. 1878.

2) V. Dvořák. Ber. d. Wien. Akad. **84.** II. Abth. p. 710. 1882.

wirkenden ponderomotorischen Kräfte wurden wie bei meinen früheren Untersuchungen durch Torsion des Aufhängedrahtes gemessen.

Bei der Wahl der Versuchsanordnung wurde in erster Linie darauf geachtet, dass Reactionskräfte in der unmittelbaren Nähe der Resonanz vorherrschend werden; um diese Kräfte auszuschliessen, wurde bei allen Versuchen der Cylinderresonator an dem Torsionsdrahte so aufgehängt, dass die (verticale) Drehaxe die (horizontale) Cylinderaxe schnitt: die Reactionskräfte können unter diesen Bedingungen keine Drehung des Systems hervorrufen und fallen aus der Beobachtung heraus.

Die directe Einwirkung der Schallwelle auf den Resonatorkörper konnte leicht in dem Falle beobachtet werden, wenn die wirksame Länge des Resonators durch Vorschieben des Korkstempels fast auf Null reducirt wurde; der Betrag dieser Kraft, welcher während der Versuchsreihe constant bleibt, wurde bei der Discussion der Beobachtungen in Rechnung gezogen. Um diese störende constante Kraft auszuschliessen, wurde bei einigen Versuchen eine Fahne, welche unter 45° zu der Schallrichtung stand, fest mit der Drehaxe verbunden und deren Grösse so bemessen, dass für Resonatorenlängen l ca. 0 die Schallwelle keine merkliche Drehung auf das System ausübte.

Um die einzelnen Messungen miteinander vergleichen zu können, wurde die Schallintensität des tönenden Kundt'schen Stabes mit Hülfe einer Rayleigh'schen Scheibe oder durch einen unveränderlichen Resonator während der Messung bestimmt.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die wirksame Länge des Resonators durch Verschieben des Stempels geändert und die entsprechende Torsionskraft sowie die Erregung des Kundt'schen Stabes gemessen wurde; nach der Reduction der Beobachtungen auf constante Wirkung der Schallquelle ergaben die Messungen die Abhängigkeit der wirkenden ponderomotorischen Kräfte von der wirksamen Länge des Resonators oder, wenn die Correction für das offene Ende angebracht ist, von der Wellenlänge des Resonators.

Die Versuche wurden sowohl für die unmittelbare Nähe der Schallquelle als auch in grossen Entfernungen von der

letzteren ausgeführt; sowohl die Schallquellen als auch die Beobachtungsmethoden ihrer Erregung sind in beiden Fällen verschieden.

2. Die Apparate.

1 a. *Der Kundt'sche Stab*, mit welchem die Wirkung der Schallquelle in ihrer unmittelbaren Nähe untersucht wurde, war in folgender Weise montirt (Fig. 1): ein Glasrohr S von 1 cm Durchmesser und 150 cm Länge wurde an beiden Enden mit Kork und Siegellack geschlossen, so dass zwei tönende Scheiben von je 1 cm Durchmesser entstanden und dann in zwei Klemmen in einem Holzbock montirt, sodass sie beim Anreiben $\lambda =$ ca. 94 (in Luft) gaben. Das eine Ende des Stabes sandte seine Wellen gegen den Resonator R, das andere

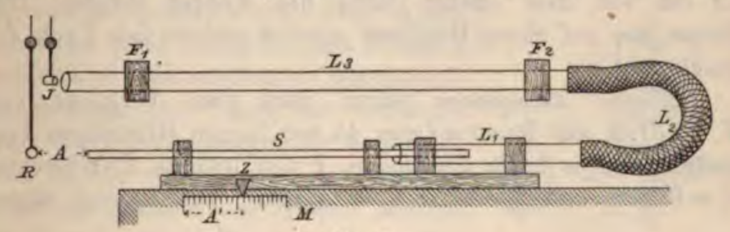


Fig. 1.

gegen den Indicator (Reactionsresonator) J; um letzteres zu erreichen, war auf demselben Bock das Schallrohr L_1 eingeklemmt, durch einen biegsamen Schlauch L_2 mit dem Rohr L_3 verbunden, welches von einem unabhängigen festen Gestell F_1 F_2 getragen wurde und durch Verschieben des Stückes L_1 abgestimmt werden konnte; der Bock wurde durch zwei (in der Figur nicht verzeichnete) Zwingen an den Tisch festgeklemmt und die Entfernung A des Stabendes vom Resonator R an dem Maassstabe A' abgelesen. Bei dieser Anordnung konnte die in Frage kommende Entfernung A variirt werden, ohne dass hierdurch die Einwirkung des Schallrohres $L_1 L_2 L_3$ auf den Indicator verändert wurde. [1])

1) Bei der Anwendung eines solchen langen Schallrohres ist darauf zu achten, dass die Abstimmung und demnach die Einwirkung des Stabes auf den Indicator durch Temperaturschwankungen stark beeinflusst werden kann.

1b. *Das Kundt'sche Rohr* (Fig. 2), welches zur Erzeugung intensiver fortschreitender Wellen diente, bestand aus einem dickwandigen Glasrohr von 155 cm Länge und 2,2 cm Durchmesser, welches mit einer Korkscheibe versehen und auf einem

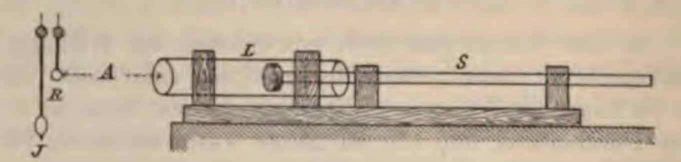


Fig. 2.

Bock montirt war; beim Anreiben[1]) gab es $\lambda = 100$ mm (in Luft). Das Schallrohr L (innerer Durchmesser 4,4 cm) wurde immer so aufgestellt, dass die Korkscheibe sich 2 bez. 7 oder 12 cm von dem offenen Ende des Rohres befand. Das Ganze war auf einem Holzbock montirt und an den Tisch angeschraubt.

2. *Die Resonatoren* waren nach dem Vorgange von V. Dvořak aus dünnwandigen 45 mm langen Glasröhren hergestellt und es hatte der *Reson. I* den inneren Durchmesser $d_1 = 8$ mm und *Reson. II* $d_2 = 11$ mm. Die Ränder waren

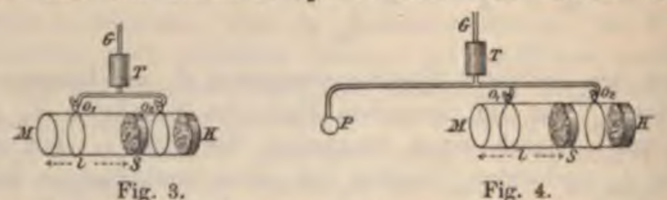


Fig. 3. Fig. 4.

geschliffen; durch einen verschiebbaren Korkstempel S konnte die Länge l der Luftsäule verändert und mit einem anlegbaren Maassstab gemessen werden; das hintere Ende des Resonators war mit einem Kork K geschlossen. Jeder Resonator hatte zwei Oesen, O_1 O_2, vermittelst welcher er am unteren Ende des Glasstabes G an den Torsionsapparat in der einen (Fig. 3) oder anderen Weise (Fig. 4) befestigt werden konnte; eine massive Klemme T verhinderte das „Abblasen" des Resonators durch Reactionskräfte.

1) Der wollene Lappen wurde wie üblich mit reinem Wasser befeuchtet; für besonders intensive Erregung empfiehlt es sich, das Wasser stark mit Alkohol zu versetzen oder reinen Alkohol zu nehmen.

3a. *Der Indicator*, welcher für die Versuche mit dem Kundt'schen Stab (Fig. 1) diente, war ein auf maximale Erregung abgestimmter Resonator, welcher dem Schallrohre L_3 gegenüberstand und durch dessen Reactionskräfte die Erregung des Stabes gemessen wurde.[1]

3b. *Die Rayleigh'sche Scheibe*, welche für Versuche mit fortscheitenden Wellen als Indicator diente[2] (Fig. 5), war aus Zinkblech von 0,2 mm Dicke und hatte einen Durchmesser von 5 cm; die Scheibe wurde frei im Raume unter 45° zur Schallrichtung an dem Glasstabe G des Torsionsapparates angebracht.

4. *Der Torsionsapparat* (Fig. 6) bestand sowohl für den Resonator als auch für den Indicator aus einem langen Glasstabe G, der an einem Torsionsdrahte T (Platin $d_1 = 0{,}05$ mm, $L_1 = 2{,}5$ cm, bez. Silber $d_2 = 0{,}1$ mm, $L_2 = 45$ cm) befestigt war. Jeder Apparat hatte einen Dämpfer: ein Flügel F befand sich in einem kleinen Oelgefässe D, welches mit dem Stativ fest verbunden war; durch das Anbringen der Massen M_1 und M_2 an den Rahmen V konnte die Schwingungsdauer des Systems passend ($\tau / 2 = 7$ sec. bez. 9 sec.) regulirt werden.

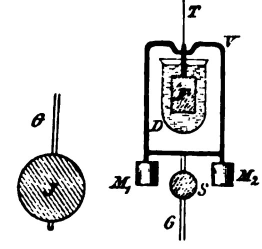


Fig. 5. Fig. 6.

5. *Die Spiegelablesung* war in der Weise wie bei meinen früheren Untersuchungen[3] eingerichtet, sodass die Ausschläge des Resonaters und des Indicators gleichzeitig mit einem Fernrohr beobachtet werden konnten; dieses Fernrohr war so aufgestellt, dass der Beobachter den Kundt'schen Stab bequem erregen konnte.

Der Resonator und der Indicator wurden vor Luftströmungen durch einen verticalen Drahtcylinder von 40 cm Höhe und 30 cm Durchmesser geschützt, welcher mit einer dünnen Schicht Watte umgeben war: die Schallwellen gehen durch diese weichen Wände ohne Störungen und Reflexionen. Der

1) Vgl. V. Dvóřak. Wied. Ann. **3.** p. 333. 1878.

2) Bezüglich der Anwendung der Rayleigh'schen Scheibe zur Intensitätsmessung des Schalles vgl. E. Grimsehl, Wied. Ann. **34.** p. 1028. 1888.

3) P. Lebedew, Wied. Ann. **52.** p. 626. 1894.

Stab 1a durchsetzte die Wand des Cylinders, während das Schallrohr 1b sich ausserhalb des Cylinders befand.

III. Die Versuche.

Die Beobachtungen wurden in der Weise ausgeführt, dass der Stab durch ein- oder mehrmaliges Anreiben, aber während einer Versuchsreihe immer in derselben Weise und sehr nahe mit derselben Stärke erregt wurde; die Ausschläge des Resonators und die des Indicators wurden gleichzeitig fünfmal notirt, jede Einzelbeobachtung auf einen constanten Ausschlag des Indicators reducirt[1]) und alle zu einem Mittelwerth vereinigt. In derselben Weise wurden alle Zahlen einer Beobachtungsreihe gewonnen.

Die Messungen bezogen sich in erster Linie auf die *unmittelbare Nähe* der Schallquelle: es wurde der Kundt'sche Stab (Fig. 1) angewendet und der Resonator I in der aus Fig. 3 ersichtlichen Weise so aufgehängt, dass die Verlängerung der Stabaxe senkrecht zur Axe des Resonators stand und durch seine Mündung ging. In der Tabelle I sind die Ausschläge in Scalentheilen aus einer ununterbrochenen Beobachtungsreihe angeführt, in welcher sowohl die wirksame Länge l des Resonators, als auch der Abstand A der Mitte seiner Mündung von der Endfläche des Stabes angegeben ist; durch + ist die anziehende Kraft der Schallquelle, durch − ihre abstossende Kraft bezeichnet.

Tabelle I.

	$A_1 = 1$ cm		$A_2 = 2$ cm		$A_3 = 3$ cm	$A_4 = 4$ cm	$A_5 = 6$ cm	$A_6 = 10$ cm
	beob.	red.	beob.	red.				
$l =$ 5mm	+ 85	0	+ 2,2	0	− 0,1	0	0	0
$l = 17$	+210	+125	+ 7,5	+ 5,3	+ 1,5	+ 0,4	+ 0,6	0,0
$l = 19$	+323	+238	+10,7	+ 8,5	+ 1,8	+ 0,5	+ 0,5	− 0,1
$l = 20$	+371	+286	+10,5	+ 8,3	+ 2,1	+ 0,5	+ 0,3	− 0,3
$l = 21$	+819	+734	− 4,5	− 6,5	− 8,4	− 7,1	− 5,0	− 1,3
$l = 22$	−400	−485	−65,0	−67,2	−22,0	−11,0	− 3,1	− 1,5
$l = 23$	−232	−317	−27,0	−29,2	− 7,6	− 3,4	− 0,9	− 0,3
$l = 24$	− 59	−144	− 9,7	−11,9	− 3,5	− 1,5	− 0,5	− 0,3
$l = 26$	+ 24	− 62	− 7,7	− 9,9	− 3,7	− 1,7	− 0,7	− 0,3

1) Die Ausschläge des Resonators und des Indicators sind in weiten Grenzen einander proportional.

Für die Entfernungen $A_1 = 1$ cm und $A_2 = 2$ cm sind in der Tab. I den beobachteten Werten („beob.“) noch die reducirten („reduc.“) hinzugefügt: bei den beschriebenen Versuchen war die directe Einwirkung der Schallwelle auf das Resonatorende nicht ausgeschlossen und gab constante Werthe für alle Längen l_0 unter 10 mm; alle beobachteten Werthe sind demnach um den Betrag dieser Anziehung zu hoch; für grössere Entfernungen A hebt sich diese directe Einwirkung aus den Beobachtungen heraus, da sie sich auf beide Resonatorenden gleichmässiger vertheilt.

Die wirksame Länge l_r des Resonators für vollkommene Resonanz, auf die es bei diesen Versuchen ankommt, lässt sich leicht ermitteln, wenn man in einem offenen Schallrohre, welches denselben Durchmesser hat wie der Resonator, mit Hülfe des Kundt'schen Stabes Figuren erzeugt und die Entfernung des ersten Knotens von der Mündung misst; für die angewandte Wellenlänge $\lambda_0 = 94$ mm ergab sich die entsprechende Länge des Resonators I $l_r = 21{,}5$ mm. Die sich aus diesen Versuchen ergebende Correction δ für das offeneEnde ($\delta = 2$ mm) ermöglicht auch für andere Längen l die entsprechenden λ zu finden.

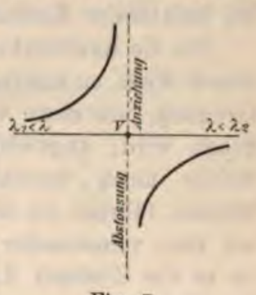


Fig. 7.

Das Verhalten der auf den Resonator wirkenden ponderomotorischen Kräfte ist für die unmittelbare Nähe der Schallquelle ($A_1 = 1$ cm) durch Fig. 7 veranschaulicht; als Abscissen sind die λ des Resonators, als Ordinaten die Kräfte aufgetragen, durch V ist die Wellenlänge der Schallquelle bezeichnet.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich für die unmittelbare Nähe einer Schallquelle von geringer Ausdehnung in folgender Weise zusammenfassen[1]).

1. *Ist der Resonator höher gestimmt, so wird er von der Schwingungsquelle angezogen, ist er tiefer gestimmt, so wird er abgestossen.*

1) Die angeführten Gesetze gelten für den Fall, dass die schwingende Fläche — in unserem Falle eine Kreisscheibe von 10 mm Durchmesser (das Ende des Stabes) — hinreichend klein und die auffallende Welle eine stark gekrümmte Kugelwelle ist; für grössere schwingende Flächen sind diese Gesetze weniger übersichtlich und viel complicirter.

2. *Die Maxima dieser entgegengesetzten Wirkungen liegen in der Nähe der Resonanz.*

Die gefundenen Gesetze sind *identisch* denen, welche gefunden wurden:

a) von V. Dvóřak[1]) für Schallwellen und abgestimmte Membranen;

b) für electromagnetische Resonatoren[2]);

c) für hydrodynamische Oscillationsresonatoren[3]).

Vergrössert man den Abstand der Schallquelle vom Resonator, so sieht man aus Tab. I, dass die anziehenden Kräfte nach und nach verschwinden, während das gut ausgeprägte Maximum der abstossenden Kräfte sich zu dem Resonanzpunkte verschiebt; in genügend grossen Abständen ($A = 10$ cm) bleibt nur noch die abstossende Kraft zurück, deren Maximum bei maximaler Resonanz liegt.

Um die Kraftwirkung einer sich *im Raume frei ausbreitenden ebenen Welle zu untersuchen*, wurde eine viel intensivere Schallerregung, wie diese von dem Kundt'schen Rohre (Fig. 2) gegeben wird, angewendet. Eine Reihe von Beobachtungen, welche unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnen wurden, führten zu dem Schlusse, dass es sich in diesem Falle um zwei voneinander verschiedene Kräfte handelt: einerseits ist es die *drehende Kraft*, welche den Resonator in Bezug auf die Wellenebene zu orientiren strebt, eine Kraft, deren Vorzeichen beim Ueberschreiten der Resonanz wechselt und andererseits eine *fortführende Kraft*, welche den Resonator in der Schallrichtung fortzuführen strebt und ihr Maximum bei maximaler Resonanz erreicht. Die beiden Kräfte können getrennt untersucht werden.

Um die *drehenden Kräfte*, welche auf die Mündung des Resonators wirken, untersuchen zu können, wurde er in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise aufgehängt: der Mittelpunkt der Mündung M fällt mit der Drehungsaxe zusammen und alle

---

1) V. Dvóřak, Ber. d. Wien. Akad. **84**. II. Abt. p. 710. 1882. Diese Ergebnisse lassen sich unter Zugrundelegung der Versuche von Stroh (Nature **26**. p. 134. 1882.) ohne weiteres auf das von mir früher behandelte hydrodynamische Problem (l. c.) zurückführen.

2) P. Lebedew, Wied. Ann. **52**. p. 634. 1894.

3) P. Lebedew, Wied. Ann. **59**. p. 124. 1896.

fortführenden Kräfte sind aus der Beobachtung ausgeschlossen. Die Axe des Resonators II wurde in einer Entfernung $A_0 = 21$ cm vom Schallrohre unter 45° zur Schallrichtung aufgehängt; auf den tragenden Glasstab G wurde senkrecht zur Resonatoraxe eine compensirende Fahne (vgl. 1) von ca. 2×3 cm angebracht, welche es bewirkte, dass die directe Wirkung der Wellen auf den unsymmetrisch angebrachten Resonatorkörper (bei sehr kleinen l untersucht) sich auf kleine Ausschläge reducirte. Bei stark intensiver Schallerregung ergaben sich die in der Tab. II in Scalentheilen angegebenen Werthe; hierbei ist durch + eine solche Drehung bezeichnet, welche die Mündung des Resonators in die Ebene der Welle zu stellen, d. h. die Erregung des Resonators zu vergrössern sucht und entsprechend durch — die entgegengesetzte Drehung. Die wirksame Länge l_r des Resonators mit dem Stabe (Fig. 2) $\lambda = 100$ mm ist ca. $l_r = 21,5$ mm.

Tabelle II.

	beobachtet	reducirt
$l =$ 5 mm	$- 1,6 \pm 0,6$	0
$l = 17$	$- 1,2 \pm 0,8$	$+ 0,4$
$l = 19$	$- 1,0 \pm 0,2$	$+ 0,6$
$l = 20$	$+ 7,0 \pm 1,4$	$+ 8,6$
$l = 21$	$+11,4 \pm 1,0$	$+13,0$
$l = 22$	$-11,6 \pm 0,4$	$-10,0$
$l = 23$	$-12,8 \pm 1,2$	$-11,4$
$l = 24$	$- 7,5 \pm 1,4$	$- 6,1$
$l = 27$	$- 2,0 \pm 1,0$	$- 0,4$

In der Tab. II ist bei den beobachteten Mittelwerthen auch die mittlere Schwankung der Einzelbeobachtungen angegeben, um die Genauigkeit derartiger Messungen zu charakterisiren. Die für $l = 5$ beobachtete Ablenkung rührt von einer ungenügenden Compensation der constanten Kraft durch die Fahne her und es sind deshalb die angeführten beobachteten („beob.") Werthe auf diesen Betrag corrigirt und unter „reduc." in der Tab. II angegeben.

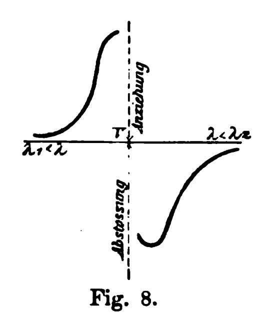


Fig. 8.

Durch die Fig. 8 ist das Verhalten der drehenden Kräfte

veranschaulicht: als Abscissen sind die dem Resonator entsprechenden Wellenlängen (durch V die Wellenlänge des Stabes) und als Ordinaten die drehenden Kräfte angegeben.

Demnach lassen sich diese Beobachtungen in folgender Weise zusammenfassen:

1. Die Kräfte einer ebenen Welle üben auf die Mündung des Resonators eine solche Wirkung aus, dass ein höher gestimmter Resonator sich so zu drehen sucht, dass seine Erregung vergrössert, die des tiefer gestimmten Resonators verkleinert wird.

2. Die Maxima dieser entgegengesetzten Wirkungen liegen in der Nähe der Resonanz.

Die *fortführende Kraft* einer ebenen Welle lässt sich untersuchen, wenn wir den Resonator wie in Fig. 4 aufhängen, aber die Mündung an der von der Drehaxe abgekehrten Seite (d. h. in 45 mm Entfernung von der Axe) anbringen. Orientiren wir den Resonator wie in dem vorigen Versuche unter Beibehaltung der compensirenden Fahne, so ergeben die Messungen, dass unter allen Umständen die Resonatormündung in der Schallrichtung fortgeführt wird, d. h. dass die Schallquelle auf den Resonator immer eine *abstossende Kraft* ausübt. Die Tab. III giebt diese Messungen in Scalentheilen wieder.

Tabelle III.

	beob.	Drehung	reducirt
$l =$ 2mm	0	0	0
$l =$ 17	− 14	0	− 14
$l =$ 19	− 13	+ 0,1	− 13
$l =$ 20	− 53	+ 0,9	− 54
$l =$ 21	− 155	+ 1,3	− 156
$l =$ 22	− 101	− 1,0	− 100
$l =$ 24	− 3	− 0,6	− 2
$l =$ 26	− 1	0	− 1

In der Tab. III ist auch die berechnete drehende Kraft („Drehung") angeführt, welche bei diesen Beobachtungen sich der fortführenden Kraft superponirt, die aber ca. 10 mal geringer war, als bei den früher beschriebenen Versuchen (Tab. II), da in diesem Falle für die Messungen eine viel schwächere Erregung (die einer 10 mal kleineren Ablenkung des Indicators

entsprach) sich als ausreichend erwies; unter „reduc." ist der Betrag der fortführenden Kräfte allein angegeben. Die Fig. 9 veranschaulicht das Verhalten dieser abstossenden Kraft.

Um zu untersuchen, ob die beobachtete einseitig gerichtete Drehung nicht durch eine zufällige unsymmetrische Aufhängung und die Reactionskräfte des Resonators bedingt werden, wurde die beschriebene Messungsreihe in der Weise wiederholt, dass für eine gegebene Länge l des Resonators dasselbe Kundt'sche Rohr einmal in seiner früheren Lage, das andere Mal gleichweit von der Drehaxe des Resonators, aber um 90^0 um diese Axe gedreht, d. h. unter 45^0 von der anderen Seite der Resonatoraxe aufgestellt wurde: sowohl der Resonator als auch der Indicator gaben auf der Scala Ablenkungen in der entgegengesetzten Richtung; wäre eine merkliche Wirkung der Reactionskräfte vorhanden, so würde sie bei dieser Anordnung einmal die beobachteten Ausschläge zu vergrössern, das andere Mal zu verkleinern suchen — beide Beobachtungscurven würden sich nicht decken. Eine solche Wirkung liess sich nicht nachweisen, — demnach ist die beobachtete Erscheinung nur auf die fortführenden Kräfte zurückzuführen.

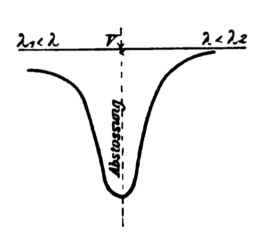


Fig. 9.

Diese Kraft lässt sich auch in dem Falle beobachten, wenn die Axe des Resonators, der in genügender Entfernung von der Schallquelle aufgehängt ist, senkrecht zur Schallrichtung steht — was sich auch aus Tab. I ($A_6 = 10$ cm) ergiebt.

Die beobachteten Thatsachen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Eine auf den Resonator fallende ebene Welle sucht ihn in der Richtung des Schalles fortzuführen, d. h. die Schallquelle übt eine abstossende Wirkung auf den Resonator aus.

2. Diese abstossende Kraft erreicht bei vollkommener Resonanz ihr Maximum und nimmt für wachsende Verstimmungen stetig ab.

Die Ergebnisse der hier besprochenen akustischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Wirkung einer Welle auf den Resonator aus einer Reihe von verschiedenen, sich superponirenden Kräften zusammengesetzt ist.

IV. Anmerkung die electromagnetischen Wellen betreffend.

Die Beobachtungen lehren, dass die Aehnlichkeit in der ponderomotorischen Wirkung der akustischen und der electromagnetischen Wellen auf entsprechende Resonatoren für die unmittelbare Nachbarschaft der Schwingungsquelle eine vollkommene ist. Für ebene Wellen weichen diese Gesetze für akustische Resonatoren von den für obige Verhältnisse geltenden ab; da es mir nicht gelungen ist, entsprechende Versuche für electromagnetische Wellen anzustellen, möchte ich im Folgenden, anschliessend an meine früheren Betrachtungen über electromagnetische Resonatoren[1]) und unter Beibehaltung der dort gewählten Bezeichnung nachweisen, dass auch in diesem Falle sich das Gesetz der ponderomotorischen Wirkung in derselben Weise abändert, wie es aus den Beobachtungen für akustische Resonatoren hervorgeht. Es sollen hier die drehenden und die fortführenden Kräfte eines Zuges ebener electromagnetischer Wellen getrennt untersucht werden.

Die Grösse der *drehenden Kräfte* und ihre Abhängigkeit von der Resonanz ergeben sich aus den früher angeführten Betrachtungen[2]) über die Richtung der Kraftlinien des erregenden Feldes und der des Resonators; diese drehende Kraft unterliegt sowohl für die unmittelbare Nähe der Schwingungsquelle, für welche ich sie experimentell untersucht habe, als auch für die ebene Welle denselben Gesetzen: ist der Resonator höher gestimmt, so wird er so gedreht, dass seine Erregung zunimmt, während der tiefer gestimmte eine Drehung im entgegengesetzten Sinne erhält. Dieses Verhalten ist also *identisch* mit dem des akustischen Resonators.

Die *fortführenden Kräfte* ergeben sich aus der Betrachtung der *räumlichen* Vertheilung des Kraftfeldes um den Resonator und die gleichzeitig ihm zukommende Erregung für jedes Zeitelement. Befindet sich ein polarisirter Körper in einem inhomogenen Felde, so wird er in der Richtung getrieben, wo die mit ihm übereinstimmende Polarisation ein Maximum oder die ihm entgegengetzte ein Minimum hat; die

1) P. Lebedew, Wied. Ann. 52. p. 635. 1894.

2) l. c. p. 636.

Grösse der treibenden Kraft ist der räumlichen Aenderung der Feldstärke proportional und von der Orientirung des polarisirten Körpers abhängig.

Der zeitliche Polarisationszustand $f(t)$ der auf den im Raume fest aufgestellten Resonator fallenden Welle sei gegeben:

$$f(t) = \mathfrak{A} \,.\, \cos a\, t.$$

Die räumliche Vertheilung der Feldintensität ist dadurch gegeben, dass im Bereiche einer halben Wellenlänge nach der einen und nach der anderen Seite (in der Richtung des auffallenden Wellenzuges vom Resonator aus gerechnet) alle möglichen Feldintensitäten vorhanden sind. In der Richtung des Wellenzuges, d. h. für Zustände, welche früheren (negativen) Zeiten entsprechen, ist die räumliche Aenderung der Feldintensität an der Stelle, wo sich der Resonator befindet, für jedes Zeitmoment proportional $f'(t)$

$$f'(t) = + \mathfrak{A} \sin a\, t.$$

Die Polarisation $\varphi(t)$, welche sich im Resonator bemerkbar macht, bez. die dem erregenden Felde parallele Componente ist für stationäre erzwungene Schwingungen, welche nach dem Absterben der unabhängigen gedämpften Eigenschwingungen zurückbleiben

$$\varphi(t) = A \,.\, \sin(a\, t + a').$$

Der Impuls dP der in der Richtung der fortschreitenden Welle wirkenden Kraft ist für jedes Zeitelement dt

$$d\,P = f'(t)\,\varphi(t)\,d\,t.$$

Um die mittlere fortführende Kraft P zu berechnen, können wir die Integration über einen grossen Zeitraum erstrecken; führen wir die Integration aus und setzen die entsprechend abgeänderten Constanten[1]) ein, so erhalten wir

$$P = \frac{E\, a^2 \beta}{(b^2 + \beta^2 - a^2)^2 + 4\, a^2 \beta^2},$$

hierin ist E der pro Zeiteinheit auffallenden Energiemenge, a der Schwingungszahl der Quelle, b der des Resonators und β der Dämpfung des letzteren proportional.

Die Grösse P ist immer positiv, d. h. es ist ausschliesslich eine *abstossende Wirkung* der Schwingungsquelle vorhanden,

1) P. Lebedew, Wied. Ann. 52. p. 635. 1894.

welche ihr Maximum bei maximaler Resonanz hat; unter sonst gleichen Umständen ist diese abstossende Kraft in der unmittelbaren Nähe der Resonanz der Dämpfung β umgekehrt proportional, während sie für grössere Verstimmungen dieser Grösse direct proportional ist. Der Verlauf dieser abstossenden Kraft ist in Fig. 10 in Uebereinstimmung mit dem früheren, für eine constante Schwingungsquelle und eine veränderliche Wellenlänge des Resonators dargestellt; die Grösse β ist $\beta = 0{,}05\,a$ und der für verschiedene Dämpfungen β_1, β_2 und β_3 dargestellte Bereich umfasst $(a - b) = \pm\, 10\,\beta$.

Wie ersichtlich, erweist sich auch in diesem Falle das Verhalten der electromagnetischen und der akustischen Resonatoren als vollkommen *identisch*.

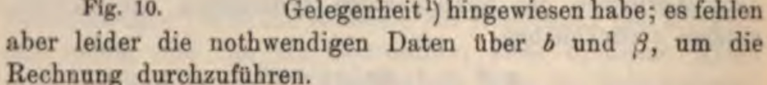


Fig. 10.

Die hier behandelte Frage würde vom Standpunkte der electromagnetischen Lichttheorie eine Anwendung auf die abstossende Kraft gestatten, welche die Sonnenstrahlung auf Kometenschweife ausübt, worauf ich bei einer früheren Gelegenheit[1]) hingewiesen habe; es fehlen aber leider die nothwendigen Daten über b und β, um die Rechnung durchzuführen.

V. Schluss.

Die vollkommene Identität im Verhalten der ponderomotorischen Kräfte, welche bei so verschiedenartigen oscillatorischen Bewegungen, wie es die electromagnetischen, hydrodynamischen und akustischen Schwingungen sind experimentell, gefunden wurde, weist darauf hin, dass die Elementargesetze auf welche die beobachteten Erscheinungen zurückgeführt werden können, unabhängig von der speciellen physikalischen Natur sowohl der betreffenden Schwingungen, als auch derjenigen der empfangenden Resonatoren sein müssen. Es wird sich in diesem Falle der Gültigkeitsbereich der gefundenen Gesetze ganz ausserordentlich erweitern.

Das Hauptinteresse der Untersuchung ponderomotorischer Wirkungen der Wellenbewegung liegt in der principiellen Mög-

1) P. Lebedew, Wied. Ann. **45**. p. 297. 1892.

lichkeit, die gefundenen Gesetze auf das Gebiet der gegenseitigen Licht- und Wärmestrahlung einzelner Molecüle des Körpers auszudehnen und sowohl die Existenz, als auch die Grösse der hierbei entstehenden intramolecularen Kräfte vorauszuberechnen.

Zur Zeit lässt es sich nicht übersehen in welcher Richtung diese Untersuchungen weiter geführt werden müssen, um dem gestellten Endziele in einfachster Weise näher zu treten: es fehlen die Anhaltspunkte, um über das Verhalten der Molecüle als Resonatoren etwas bestimmtes aussagen zu können; die nothwendigen Winke einen erfolgreichen Ansatz zu finden, kann uns nur ein eingehendes spectralanalytisches Studium der Strahlungsvorgänge geben.

Moskau, Physik. Laborat. d. Universität, im Juni 1897.

(Eingegangen 1. Juli 1897.)

---

11. *Verhalten von isolirten Leitern in einem electrischen Hochfrequenzfelde. — Entwickelung des Glimmlichtes an denselben;*
von H. Ebert und E. Wiedemann.

In dieser sowie in einigen späteren Mittheilungen möchten wir einige Versuche besprechen, welche schon vor drei Jahren im Anschlusse an unsere gemeinsamen Arbeiten über die Leuchterscheinungen verdünnter Gase in dem Felde des Endcondensators eines Lecher'schen Systems angestellt wurden, deren Veröffentlichung in den Annalen sich aber aus äusseren Gründen bis jetzt verzögert hat.

Ueber die Verbreitung des Glimmlichtes auf der Kathode bei abnehmenden Gasdrucke bei Strömen grosser galvanischer Batterien hat Hittorf eine Reihe von schönen Beobachtungen angestellt; uns schien es interessant und theoretisch wichtig die Erscheinungen zu verfolgen, die eintreten, wenn isolirte Metallstäbe, seien es massive, seien es hohle (eventuell auch Cylinder aus Drahtnetz), die von verdünnten Gasen umgeben sind, sich in einem electrischen Hochfrequenzfelde befinden.

Die Verhältnisse liegen hier einfacher als wenn man einen Strom direct durch Electroden dem Gase zuführt. Denn in unserem Fall hängen die Potentialschwankungen und die Grösse der dielectrischen Verschiebungen fast allein von den Vorgängen im Lecher'schen Drahtsystem, das zur Erzeugung des Feldes dient, ab, und nicht von dem Gasdruck, während bei directem Stromdurchgang gerade der Gasdruck für die Potentiale von grösster Bedeutung ist.

Im Folgenden soll zunächst der Gang der Erscheinungen in seinen wesentlichen Zügen, und zwar wenn das Drahtsystem nur *einmal* überbrückt ist, mitgetheilt werden; die Erregung ist dann am kräftigsten und die Erscheinungen am einfachsten.[1])

1) Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann, **49.** p. 19. 1893. Eine Beschreibung der Erscheinungen, wie sie bei nicht überbrücktem Drahtsystem auftreten, unterlassen wir, da sie zu unübersichtlich sind.

Wir knüpften bei unseren Untersuchungen an den folgenden Versuch an.[1])

Typisches Entladungsbild. Eine mit der Pumpe verbundene Glaskugel befindet sich zwischen den Endplatten des Lecher'schen Drahtsystems vgl. Fig. 1 und 2.

Liegt ein Metallstab in der Kugel parallel zu der Axe des Condensators, so tritt bei relativ sehr hohen Drucken an den beiden Enden *a* und *b* des Metallstabes blaues Glimm-

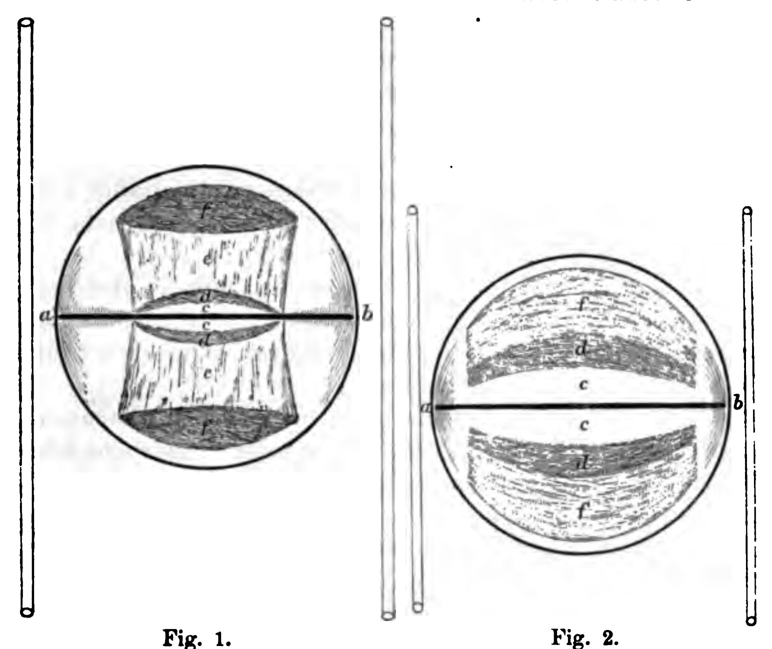


Fig. 1. Fig. 2.

licht auf, das sich über die Wand der Glaskugel verbreitet und dort beiderseitig den positiven Lichtenberg'schen Figuren ganz ähnliche sich verästelnde Gestalten zeigt. Mit abnehmendem Drucke verbreitert sich das Glimmlicht nach der zunächst lichtlosen Mitte des Stabes hin, bis bei einem gewissen Druck und einem gewissen Abstand der Enden des Glimmlichtes (1—2 cm) voneinander die Enden des letzteren durch eine rothe Lichtbrücke *d* verbunden werden (Fig. 1). Das rothe Licht ist von dem Stab

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Sitzungsber. d. Physical.-med. Societät 2. Febr. 1892, p. 27.

durch einen dunkeln Raum *c* getrennt. Um das rothe Licht lagert sich ein zweiter dunkler Raum *e*, auf den dann nach der Wand hin ein äquatorialer, röthlich leuchtender Hohlcylinder *f* folgt; an den Enden des Stabes liegen von demselben durch dunkle Räume getrennte bläuliche Calotten. Das ganze Phänomen erinnert in seinen Grundformen an das bei einer Kugel ohne Draht[1]), nur dass hier die den Draht begleitenden Lichterscheinungen hinzutreten.

Das positive Licht bei *d* gehört zu dem Glimmlicht an den beiden Enden des Metallstabes. Das rothe Licht bei *f* dagegen zu dem bei *a* und *b* an der Wand der Glaskugel auftretenden Glimmlicht.

Bei abnehmendem Druck vergrössert sich der dunkle Raum *c*, *d* rückt gegen *f* vor und bringt so den Raum *e* zum Verschwinden (Fig. 2). Das Aussehen nähert sich mehr und mehr demjenigen einer Kugel ohne Stab.

Zu beachten ist, dass, wenn die leuchtende Hohlkugel sich von den Wänden zurückgezogen hat, die in den Räumen zwischen Wand und leuchtender Hohlkugel befindlichen Drahtstücke ganz dunkel sind.[2])

Um die Vorgänge genauer zu untersuchen, haben wir ausser der Kugel meist 3,7 bis 4,5 cm weite cylindrische Glasröhren benutzt, die an den Enden mit Glas- bez. Metallplatten verschlossen waren; die letzteren wurden mit den Enden der Lecher'schen Drähte selbst verbunden, die ersteren standen zwischen den Endcondensatorplatten des Lecher'schen Systems. Um die Metallstäbe in der Axe der Röhren zu halten, wurden sie an Punkten, die um $^1/_3$ der Länge von den Enden abstanden, auf schmale Glimmerblättchen aufgekittet oder durch solche geeignet aufgeschnittene schmale Glimmerstreifen gesteckt. Die Art der Befestigung war ohne Einfluss auf die Erscheinungen, wie Versuche zeigten, bei denen die Stäbe ihrer ganzen Länge nach auf Glimmer aufgekittet oder mit feinen Drähten angebunden worden waren, oder durch drei senkrecht zu ihrer Axe angelöthete Drähte in der Mitte des Rohres festgehalten wurden.

---

1) Vgl. Wied. Ann. **50.** p. 222. 1893 und Tafel I. Fig. 13.
2) Vgl. Wied. Ann. **50.** p. 226. 1893.

Erscheinungen an massiven Drähten.

Versuch 1. In einem an beiden Enden mit Glasplatten verschlossenen Rohre (Länge = 20,5 cm, Durchm. = 4,5 cm) befand

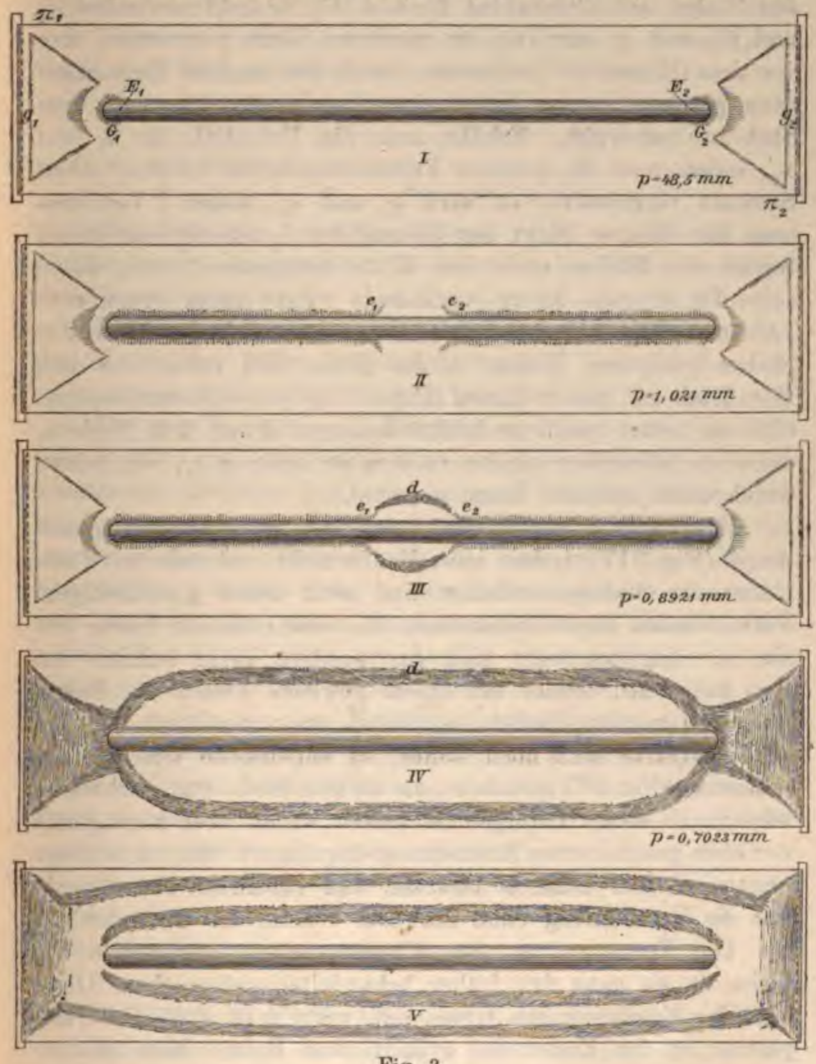


Fig. 3.

sich ein an den Enden abgerundeter Metallstab (Länge = 15,7 cm, Durchm. = 0,5 cm), dessen Enden von den Glasplatten auf beiden

Seiten gleich weit abstanden. Bei hohen Drucken, etwa 50 mm, tritt (Fig 3 I) an den beiden Platten π_1 und π_2 bläuliches Glimmlicht g_1 und g_2 auf und ebenso sind die beiden Enden E_1 und E_2 des Stabes mit Glimmlicht G_1 und G_2 bedeckt; zwischen g_1 und G_1 und g_2 und G_2 ist positives Licht vorhanden, das von dem Glimmlicht beiderseits durch den dunkeln Trennungsraum gesondert ist, es bildet einen Kegelmantel, der nach dem Stab zu convergirt. Erhöht man die Potentiale an π_1 und π_2, indem man die primäre Funkenstrecke des Lecher'schen Systems vergrössert, so wird g_1 und g_2 länger. Verdünnt man das Gas, so rückt das Glimmlicht G_1 und G_2 von beiden Seiten des Stabes nach der Mitte symmetrisch vor, wobei seine Dicke sich kaum verändert. Bei einem Druck $p =$ 1,02 mm (Fig. 3 II) hebt es sich an den nach der Mitte des Stabes gelegenen Enden in die Höhe und etwas von dem Metallstab ab, gleich darauf (Fig. 3 III), ($p = 0{,}89$ mm) spannt sich ein rother positiver Lichtfadenbogen d von dem Ende e_1 der einen Glimmlichtschicht zu dem der anderen e_2, von beiden durch einen dunkeln Raum getrennt.

Bei weiterer Verdünnung wird der rothe Bogen immer länger (Fig. 3 IV), indem seine Enden mehr und mehr nach den Enden des Stabes vorrücken und zwar unter gleichzeitigem Verschwinden des Glimmlichtes, das eine röthliche Farbe annimmt. Zugleich hebt sich das positive Licht schnell von dem Stabe ab, sodass bei einem gewissen Druck der Bogen nur noch mit den Enden des Stabes zusammenhängt.

Evacuirte man noch weiter, so entwickelte sich die Erscheinung (Fig. 3 V) gerade so, als ob kein Metallstab vorhanden wäre[1]; in dieses Lichtgebilde hinein waren aber noch Reste der eben geschilderten Erscheinung eingelagert. Sie waren etwas breiter als bei höheren Drucken und berührten ebensowenig wie die Erscheinung ohne Stab die Wände des Glasrohrs.

Die Vorgänge an den Platten selbst beschreiben wir nicht, da sie ganz den früher behandelten entsprechen. Ganz ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn man statt der Glasplatten an den Enden des cylindrischen Rohres Metallplatten benutzt und diese direct mit den Enden des Lecher'schen Drahtsystems verbindet.

1) Vgl. Wied. Ann. **50.** Tafel I. Fig. 18.

Die folgenden Zahlen geben ein Bild über die Schnelligkeit der Ausbreitung des Glimmlichtes über den Stab und des Abhebens des positiven Lichtes von demselben. Ist p der Druck in mm Hg, l mm die Länge des Glimmlichtes, gerechnet vom Ende des Stabes, a mm der Abstand des positiven Lichtes d vom Stab, so ist:

p:	35	24	13	2.4	1.4	1.2	1.03	0.89
l:	2	5	20	40	55	65	75	70

$p =$	0.7	0.4	0.2	0.06
$a =$	1.5	3	7	fast ganz losgelöst.

Die Abnahme von l von 75 mm zu 70 mm ist von einer Verlängerung der positiven Lichtbrücke begleitet, die Dicke des Glimmlichtes ist bei allen Drucken 0,5—1 mm.

Die obigen Zahlen wurden erhalten als Metallplatten an den Enden der Röhre angebracht waren; Versuche bei Benutzung von Glasplatten ergaben ganz analoge Resultate.

Die eben beschriebenen Erscheinungen sind durchaus nicht daran gebunden, dass ein Metall und ein verdünntes Gas sich *unmittelbar* berühren, sie treten in ganz derselben Weise auch auf, wenn man den Metallstab mit einem an beiden Enden zugeschmolzenen Glasrohr umgiebt, oder wenn man ein mit Quecksilber gefülltes Rohr in den Entladungsraum einschiebt, nur ist dann die ganze Erscheinung weniger scharf. Dies scheint vor allem gegen die Ansicht zu sprechen, dass die Glimmlichtstrahlen von negativ geladenen Metalltheilchen herrühren, welche von der Kathode fortgeschleudert werden. —

In gewisser Hinsicht entsprechen die Erscheinungen denen an secundären, durch Berührung der Wand erzeugten Kathoden, wenigstens bei so hohen Drucken, bei denen Glimmlicht nur an den Enden der Stäbe auftritt.

Bei Anwendung eines Glasstabes allein im Rohr trat nichts von den geschilderten Erscheinungen oder doch nur sehr wenig Bemerkenswerthes ein.

Erscheinungen an einem Hohlcylinder aus Drahtnetz. (Fig. 4.)

In einem längeren Glasrohre liegt ein Hohlcylinder aus Drahtnetz (in der Figur ist nur der mittlerer Theil des Drahtnetzes gezeichnet, um das im Innern auftretende Glimmlicht sehen zu lassen).

Bei höheren Drucken tritt zunächst wie bei Stäben an beiden Enden E_1 und E_2 des Cylinders Glimmlicht auf und zwar sowohl an der Aussen- wie an der Innenseite. Mit abnehmendem Druck rückt das Glimmlicht sowohl innen wie aussen nach der Mitte m des Cylinders vor. Haben sich die Glimmlichtschichten fast bis zur Berührung genähert, so heben sie sich zunächst an der Aussen-, dann an der Innenseite von der Mitte des Metalles ab und *zwei* röthliche Lichtbogen d_a und d_i treten auf. Wie an der Aussenseite so hebt sich auch das röthliche Licht an der Innenseite von dem Leiter ab, da dies aber in letzterem Fall von allen Seiten gleichzeitig geschieht, so entwickelt sich ein ziemlich dünner Cylinder röthlichen Lichtes, der sich bei zunehmender Verdünnung immer weiter nach den Enden des Cylinders ausdehnt.

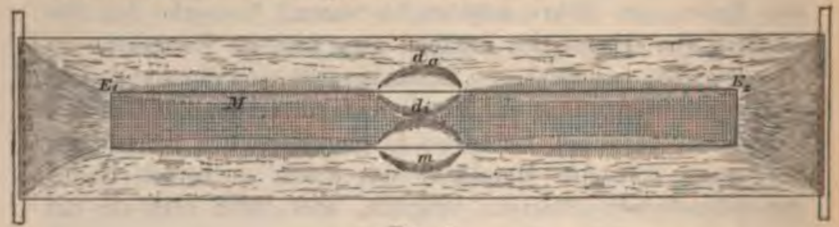


Fig. 4.

Die Vorgänge an der Aussenwand des Cylinders entsprechen vollkommen den oben beschriebenen Erscheinungen an Stäben.

Einfluss der Dimensionen des Stabes auf das Vorrücken.

Eine grosse Anzahl Versuche wurde angestellt, um zu bestimmen, von welchen Umständen das Vorrücken des Glimmlichtes längs der eingesetzten metallischen Leiter abhängt. — Das sicherste Mittel hierzu war ausser directen Messungen der Längen des Glimmlichtes an den Stäben die Bestimmung des Druckes, bei dem die Abhebung des Glimmlichtes von dem Metallstab eintrat und die rothe Brücke positiven Lichtes sich zeigte.

Um unter ganz gleichen Verhältnissen zu experimentiren, wurden an die Pumpe zwei gleich weite und gleich lange cylindrische Röhren angeschmolzen, die gleichzeitig evacuirt

werden konnten. In dieselben wurden verschieden lange, verschieden dicke Metallstäbe gebracht.

Die stets gleich weit voneinander abstehenden Condensatorplatten werden so verschoben, dass bald die eine bald die andere Röhre sich zwischen ihnen befindet. Ist dann bei dem einen Rohr eben der rothe Bogen aufgetreten, so genügt ein Verschieben des Condensators, um festzustellen, ob dies auch bei dem anderen der Fall war.

Hierbei ergab sich:

1. Das Glimmlicht schreitet um so schneller vor, die Abhebung in der Mitte tritt um so früher sein, je dünner der Draht ist.

2. Bringt man auf den Glimmerblättern nebeneinander statt eines mehrere Drähte an, so rückt bei mehreren Drähten das Glimmlicht langsamer vor als bei einem einzelnen.

Je grösser die Zahl der Drähte, um so später, d. h. bei um so niederen Drucken tritt die rothe Lichtbrücke auf. Es wurden bis zu 8 Drähten nebeneinander ausgespannt.

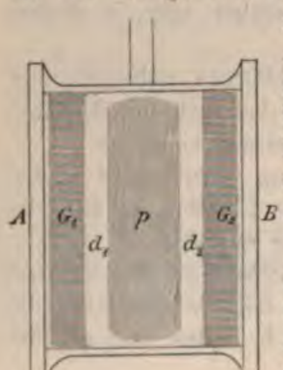
3. Verwendet man gleich dicke Stäbe und Metallröhren im Inneren gleichweiter Glasröhren, so tritt bei letzteren die rothe Brücke bei niederen Drucken d. h. später auf als bei ersteren.

4. Wurde ein kürzerer und ein längerer Draht nebeneinander untersucht, so zeigte sich bei ersterem die Lichtbrücke eher als bei letzterem.

(Eingegangen 22. Juli 1897.)

12. *Aufhören der electrischen Anregbarkeit eines verdünnten Gases in einem Hochfrequenzfelde;* *von H. Ebert und E. Wiedemann.*

Bringt man in das Hochfrequenzfeld des Endcondensators eines einmal überbrückten Lecher'schen Drahtsystems ein mit einem verdünnten Gase erfülltes Gefäss, so zeigen sich, wie wir nachgewiesen haben[1]), an den den beiden Condensatorplatten zunächstgelegenen Theilen A und B nur die Kathodenerscheinungen, dunkler Raum, Glimmlicht G_1 G_2, dunkler Trennungsraum d_1 und d_2, in den mittleren Theilen des Feldes entwickelt sich das positive Licht P. Man kann allgemein den Satz aufstellen:



Treten an der Grenze zweier Medien, von denen das eine ein verdünntes Gas ist, schnelle Potentialschwankungen auf, so entstehen die gewöhnlich an der Kathode in Entladungsröhren beobachteten Erscheinungen, vor allem Kathodenstrahlen oder ihnen verwandte Gebilde, wie die Glimmlichtstrahlen; dabei ist es gleichgültig, ob das zweite Medium ein Metall oder ein Dielectricum ist[2]); ebensolche Gebilde treten auf an aneinandergrenzenden verschieden constituirten Theilen desselben Gases, so an der Grenze zwischen dunklem Raum und Glimmlichtschicht, an Verengungen einer Röhre u. a. m.

Die obige Thatsache ist später auch von Himstedt[3]) bei Anwendung von Teslaschwingungen aufgefunden worden.

Wir haben früher sehr ausführlich die Erscheinungen bei höheren Drucken beschrieben. Nimmt der Druck mehr und mehr ab, so rücken die Kathodenerscheinungen immer weiter

1) H. Ebert u. E. Wiedemann, Sitzungsber. d. Physik.-Med. Soc. zu Erlangen, 8. Febr. 1892. Wied. Ann. 50. p. 16. 1893.

2) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 50. p. 42. 1893; E. Wiedemann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1895. Nr. 8. p. 156.

3) F. Himstedt, Wied. Ann. 52. p. 473. 1894.

nach der Mitte vor und drängen das positive Licht zurück, dabei verbreitert sich auch der dunkle Kathodenraum. Berühren sich die von beiden Seiten kommenden dunklen Räume eben, so erlischt das Leuchten des Gases.

Die folgenden Versuche sollen die Bedingungen genauer feststellen, von denen dieses Verschwinden der Erscheinung abhängt.

1. *Abhängigkeit des Verschwindens vom Druck.* Die Nichtanregbarkeit des Gases könnte allein von dem Druck bedingt sein und daher rühren, dass ganz unabhängig von den Dimensionen und der Gestalt des das Gas enthaltenden Gefässes bei vermindertem Druck die Zahl der Molecüle in der Volumeneinheit so klein wird, dass Oscillationen vom Gase nicht in genügender Weise absorbirt werden.

Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, wurden an ein vierfach gegabeltes Rohr Kugeln von verschiedenen Durchmessern angeschmolzen, die nacheinander zwischen die Platten des Endcondensators gebracht wurden. Das Gas hatte dann in allen Kugeln stets denselben Druck. Das Feld war bei der Grösse der Platten in der Mitte wenigstens nahezu homogen. Durch Annähern und Entfernen der Platten konnte man die Feldstärke verändern. Stets ergab sich, dass die *kleineren Kugeln bei höherem Drucke erlöschen als die grösseren.*

Die Resultate einer Versuchsreihe giebt die folgende Tabelle. d ist der Durchmesser der Kugeln, e der Abstand der Condensatorplatten; das Erlöschen des Leuchtens trat ein bei einem Drucke p:

$d =$ 8,2 cm,	$e =$ 9,3 cm,	$p =$ 0,057 mm.
3,9	5	0,12
2,2	3	0,29
0,8	2,1	1,25

Aus diesen Zahlen ergiebt sich: 1. bei weiten Kugeln hört trotz der Abnahme in der Stärke des Feldes infolge des grösseren Plattenabstandes die Absorption der Oscillationen erst bei viel niederem Drucke auf, als bei engeren. 2. Mit abnehmendem Durchmesser steigt der Druck, bei dem das Erlöschen eintritt, sehr schnell. Wird ersterer etwa auf ein Zehntel reducirt, so wächst letzterer auf das 22fache. Er ist bei der Kugel von 0,8 cm Grösse höher als 1 mm.

Bei sehr weiten Kugeln findet das Erlöschen nicht plötzlich statt, sondern vor demselben erfüllt ein mattes weissliches Licht die Kugel.

2. *Einfluss der Längs- und Querdimensionen auf das Erlöschen.* Die obigen Versuche haben gezeigt, dass das Erlöschen von den Dimensionen des Gefässes bedingt ist. Um gesondert den Einfluss der Quer- und Längsdimensionen zu untersuchen, wurden cylindrische Röhren (sie waren an den Enden mit Glasplatten verschlossen) von verschiedener Länge und gleichem Durchmesser oder aber verschiedenem Durchmesser und gleicher Länge untersucht.

a) *Einfluss der Länge.* Zwei cylindrische Röhren von dem Durchmesser $d = 3{,}9$ cm und den Längen $l_1 = 8$ cm und $l_2 = 2{,}6$ cm wurden an dasselbe T-Stück befestigt und nacheinander zwischen die zunächst stets gleich weit (10 cm) von einander abstehenden Platten gebracht.

Das Leuchten verschwand:

bei der längeren Röhre $l_1 = 8$ cm bei $p = 0{,}046$ mm,
bei der kürzeren Röhre $l_2 = 2{,}6$ cm bei $p = 0{,}34$ mm.
also bei der kürzeren Röhre bei einem sehr viel höheren Druck.

Dies Resultat war *nicht* dadurch bedingt, dass die Condensatorplatten den Endplatten des längeren Rohres näher standen als denen des kürzeren, denn als sie bei der Untersuchung des letzteren bis auf 4 cm genähert wurden, trat das Erlöschen bei demselben Druck $p = 0{,}34$ mm ein. Erst wenn sie bis zur Berührung herangeschoben wurden, verschwand das Leuchten bei dem etwas kleineren Druck $p = 0{,}17$.

Den Einfluss der Längsdimensionen auf das Erlöschen des Leuchtens kann man auch sehr schön beobachten, wenn man einen parallelepipedischen Glastrog an einen horizontalen Schliff anschmilzt und zwischen die vertical stehenden Condensatorplatten bringt. Leuchtet der Gasraum im Trog noch hell, wenn seine Längsrichtung parallel zu der Condensatoraxe liegt, so verschwindet das Leuchten, wenn man ihn so um den Schliff dreht, dass seine kurze Seite an Stelle der langen tritt. Schiebt man in der letzteren Stellung die Condensatorplatten bis an die Wände des Troges heran und verschiebt entsprechend auch die Brücke auf dem Lecher'schen Drahtsysteme, sodass sie wieder im Knoten steht, so leuchtet das Gas zwar

wieder auf, erlischt aber bei einer ganz geringen Druckverminderung.

Je kürzer also ein Rohr bei gleichem Durchmesser ist, bei um so höherem Druck ist es nicht mehr zum Leuchten anzuregen.

b) *Einfluss der Weite.* An dasselbe T-Stück wurden zwei Rohre von 8 cm Länge und der inneren Weite von 1,6 und 4,3 cm angeschmolzen und in das gleiche Feld gebracht. Das Leuchten verschwand in beiden fast bei demselben Druck, in dem engen Rohr bei $p = 0{,}029$, in dem weiten bei dem ebenfalls sehr niederen etwas kleineren Druck $p = 0{,}057$.

3. *Einfluss der Beschaffenheit der Endplatten der Entladungsröhre.* Zwei cylindrische Röhren von 2,3 cm Durchmesser und 10,5 cm Länge, von denen die eine an den Enden mit Metallplatten, die andere mit Glasplatten verschlossen war, wurden nacheinander untersucht. Das Erlöschen trat bei beiden Röhren bei demselben Drucke ein.

Die *Beschaffenheit der Rohrenden selbst ist,* wenn diese einmal aus Metall, das andere Mal aus Glas bestehen, *ohne Einfluss* auf den Druck, bei dem das Erlöschen eintritt.

4. *Einfluss der Gestalt der Gefässe.* Bei einer Kugel d verschwand das Leuchten bei etwas höherem Druck als in einem Cylinder, dessen Länge l gleich dem Durchmesser d der Kugel war.

War z. B. $d = l = 4{,}0$ cm, so verschwand das Licht in der Kugel bei $p = 0{,}15$, in dem Cylinder bei $p = 0{,}08$.

In der That ist ja auch bei der Kugel die mittlere Länge der sämmtlichen zu erregenden Gasschichten kleiner als bei dem Cylinder.

5. *Einfluss des Gases auf das Erlöschen.* Wurde dieselbe Kugel von 4 cm Durchmesser nacheinander mit Wasserstoff, Luft und Kohlensäure gefüllt, so trat bei *allen Gasen bei nahezu demselben Druck* das Erlöschen ein.

6. *Einfluss des Magneten auf die Erscheinungen.* Das Gas sei in einer Kugel soweit verdünnt, dass es nur von *Zeit zu Zeit* aufleuchtet. Bringt man die Kugel dann in ein von einem Elektromagneten erzeugtes mässig starkes Magnetfeld, sodass die Axe des Condensators mit den Magnetkraftlinien zusammenfällt, so wird das Leuchten ein wenig befördert. Steht die Axe senkrecht zu den Kraftlinien, so leuchtet das Gas *hell* auf, man

sieht, wie Glimmlichtstrahlen und positives Licht zu den Glaswänden an den Condensatorplatten hingebogen werden.

Verstärkt man das Magnetfeld, so wird die Umbiegung immer stärker und stärker, bis die ganze Lichterscheinung dicht an die Wand gedrückt ist und erlischt.

Ist der Druck soweit erniedrigt, dass das Gas bei aufgelegter Brücke *gar nicht* mehr aufleuchtet, so ruft auch das Magnetfeld das Leuchten nicht wieder hervor. Hebt man dann aber, während der Magnet erregt ist, die Brücke ab, so leuchtet das Gas wieder hell auf und leuchtet auch bei aufgesetzter Brücke weiter. Sobald man den magnetisirenden Strom öffnet, erlischt das Gas. Die einmal durch den Magneten abgelenkten Gebilde müssen also von einer Entladung zur anderen ihre veränderte Lage beibehalten.

7. *Resultate.* Die Versuche zeigen, dass, sobald die von den beiden Kathoden ausgehenden Gebilde sich gegenseitig durchdringen, die Anregbarkeit des Gases durch elektrische Schwingungen aufhört; drängt man diese Gebilde mittels eines Magneten zur Seite, so findet von neuem eine Anregung statt.

Die Versuche lehren weiter, dass diese Zustände eine gewisse Zeit lang andauernde sind.

Die Thatsache, dass Röhren überhaupt nicht erregbar sind, zeigt, dass *vor jeder Entladung Zustandsänderungen im Gase eintreten,* was wir schon früher [1]) daraus schlossen, dass man die Entladung in einem Entladungsrohr durch den Einfluss des Magneten verhindern kann. [2])

Weiter ergiebt sich, dass die bisherigen Angaben über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit oder richtiger der Anregbarkeit der Gase zum Leuchten vom Druck nur für die speciell dabei zur Verwendung gekommenen Gefässe Gültigkeit haben können, und geben für das in manchen Fällen beobachtete Verschwinden der Leitfähigkeit ein Erklärung.

---

1) H. Ebert u. E. Wiedemann, Wied. Ann. **50.** p. 34. 1893.

2) Sehr eingehende Versuche über diese jeder Entladung vorhergehenden Vorgänge hat neuerdings Hr. E. Warburg angestellt. (Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. **10.** p. 132. 1897.)

(Eingegangen 22. Juli 1897.)



13. *Verhalten von verdünnten Gasen in nahezu geschlossenen metallischen Räumen innerhalb eines Hochfrequenzfeldes;* von H. Ebert und E. Wiedemann.

Frühere Untersuchungen von uns beiden sowohl als von anderen Forschern haben gezeigt, dass verdünnte Gase in vielen Fällen in höherem Grade die Energie electrischer Schwingungen in andere Energieformen, z. B. Wärme, Licht, umzuwandeln vermögen, als die Metalle, sie werden dadurch gleichsam bessere Leiter als die Letzteren.

Einige typische Versuche mögen dieses Verhalten weiter noch erläutern. Nach den Gesetzen der Electrostatik verbreitet sich statische Electricität nur an der Oberfläche von Leitern und zwar bei einem engmaschigen Käfig aus Drahtnetz gerade wie bei einem massiven Leiter; ebenso bleiben electrische Schwingungen fast nur an der Oberfläche von Leitern und zwar in um so höherem Grade, je kleiner ihre Schwingungszahl ist. Als Beweis, dass dies für die Entladung der Leydner Flasche gilt, hat man die Versuche angeführt, dass man in das Innere eines solchen Drahtkäfigs ein Thier ohne Schaden bringen kann, während kräftige Entladungen über ihn hingehen.

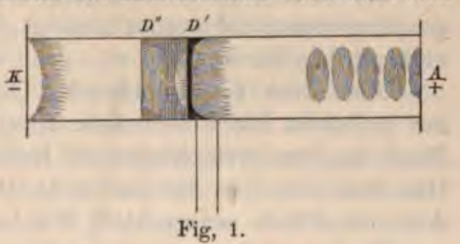


Fig. 1.

Dieser Satz ist aber ungültig, sobald der Drahtkäfig nicht mehr von Luft von gewöhnlichem Drucke, sondern von verdünnten, durch Oscillationen zum Leuchten erregten Gasen erfüllt und umgeben ist.

Versuch 1. Ein cylindrisches 17 cm langes und 3,2 cm weites Glasrohr ist an seinen beiden Enden A und K mit aufgekitteten Metallplatten verschlossen (Fig. 1). A ist Anode, K Kathode. An irgend einer Stelle des Rohres ist ein cylindri-

scher 6—8 cm langer Käfig *D* aus ziemlich engmaschigem Drahtnetz von 3,2 cm Weite eingesetzt, auch die Grundflächen des Käfigs bestehen aus Drahtnetz. Bei einem bestimmten niedrigen Druck liegt an *K* der dunkle Kathodenraum und das Glimmlicht, an *A* die positive geschichtete Lichtsäule; an der *A* zugewandten Seite von *D* tritt wieder Glimmlicht auf, in dem Drahtkäfig *D selbst liegt mit der einen Seite an D″ eng sich anschmiegend eine rothe Schicht positiven Lichtes,* von genau demselben Aussehen, wie die positiven Schichten an *A*. Wie die gewöhnlichen positiven Schichten, so zeigt auch die Schicht in dem Drahtkäfig an der der Kathode zugekehrten Seite einen grünlichen Schein an *D″*. Mit abnehmendem Drucke löst sie sich immer mehr von *D″* los und schwebt zuletzt als eine verwaschene Lichtmasse frei in *D*.

Evacuirt man sehr weit, so verschwindet das Licht im Innern des Käfigs wieder.

Es ist also die Entladung in das Innere eines vollkommen geschlossenen Drahtkorbes gelangt, fast als ob derselbe gar nicht vorhanden wäre.

Man kann die cylindrische Oberfläche des Drahtkäfigs aus massivem Blech herstellen, man kann die eine Wand aus Blech machen, stets dringen die Entladungen in den umhüllten Gasraum ein; dies ist nur *nicht* der Fall, wenn beide zur Axe der Röhre senkrechten Wände ebenso wie der Mantel aus Blech bestehen.

Die Schicht in dem Käfig ist genau ebenso beschaffen, wie die in der Röhre. Verschiebt man den Käfig längs des Rohres, so bleibt die Schicht bestehen bis man fast an die Grenze des dunklen Kathodenraumes an *K* gelangt ist. Schiebt man den Käfig bis fast an die Anode, so kann der Fall eintreten, dass eine Schicht zwischen Anode und Käfig, eine im Käfig und eine ausserhalb des Käfigs, zwischen Käfig und Kathode vorhanden ist.

Zahlreiche Versuche unter den aller verschiedensten Umständen haben dies Resultat bestätigt.

Der Weg, den die Entladung bei *D′* in den Käfig einschlägt, ist bei höheren Drucken durch kleine, in das Innere von *D* gerichtete, blaue Büschelchen angedeutet, Büschel, welche den secundären Glimmlichtstrahlen entsprechen, wie sie an

durchbrochenen Metallplatten auftreten, und die mit den Summationsflächen zusammenhängen.[1])

Diese müssen also in ganz besonderem Grade geeignet sein, den Strom, oder richtiger gesagt, die electrische Energie des Feldes in sich hineinzuziehen, sie sind starke Sinkstellen für diese, ihnen gegenüber treten bei D'' Anodenerscheinungen auf.

Bei hohen Drucken ist nur an der der Kathode zugewandten Seite des Käfigs Licht zu sehen und zwar bläuliches, das jedoch nach dem Inneren einen röthlichen Schein besitzt. Bei der Evacuation scheint dieser Complex durch die Maschen des Drahtnetzes in das Innere des Käfigs zu wandern.

Bei niederen Drucken verschwinden diese Büschel und an ihre Stellen treten die Canalstrahlen. Befindet sich in einem längeren Glasrohr ein längerer Drahtnetzcylinder, so gehen von D' aus lange Canalstrahlen, an D' sitzt eine einzige Schicht.

Versuch 2. Es sei der Druck so hoch, dass bei der eben beschriebenen Anordnung, d. h. bei directem Stromdurchgang im Inneren des Käfigs kein Licht zu sehen ist; sobald man Funkenstrecken einschaltete und dadurch stärkere Oscillationen erzeugte, oder die beiden metallischen Schlussplatten der Glasröhre mit den Enden des Lecher'schen Drahtsystems verband, oder auch die Metallplatten durch Glasplatten ersetzte und das so hergerichtete Rohr zwischen die Platten des Endcondensators setzte, trat im Innern des Käfigs Leuchten hervor.

Der Drahtkäfig schirmte also nicht mehr das Gas gegen die electrischen Oscillationen.

Wie wir schon früher gesehen haben, sind in langen Röhren alle Entladungserscheinungen wesentlich unschärfer; ersetzt man daher den Käfig durch einen anderen *längeren*, so bildet sich bei directer Schliessung eine wenig deutliche Schicht aus; bei Anwendung von Oscillationen (Lecher'sche Drähte mit Endcondensatoren oder Funkenstrecken) tritt auch in der Axe des Käfigs ein Lichtbündel auf.

Versuch 3. Die Enden eines Messingcylinders von 11 cm Länge und 3,5 cm Weite, Fig. 2, waren umgebogen und auf dieselben quadratische Glasplatten von 5 cm Seite aufgekittet. An die

1) Vgl. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60**. p. 510. 1897.

Mitte des Cylinders war ein 25 cm langes, 1,4 cm weites Messingrohr gelöthet. In letzteres wurde eine zur Pumpe führende T-Röhre aus Glas mit ihrem verticalen Schenkel gekittet. Durch die Stelle *a* des T-Stückes konnte man in das Innere der Röhre blicken. Brachte man das Rohr zwischen die Platten des Endcondensators (letztere standen über 1 cm von den Glasplatten des Cylinders ab, sodass sicher kein directer Electricitätsübergang von den Platten auf dieselben stattfand), so leuchtete doch bei passendem Druck das Gas in dem cylindrischen Rohre.

Brachte man unmittelbar hinter die Glasplatten parallel zu denselben Drahtnetze, welche die metallischen Wände der Röhre überall berührten, so leuchtete hauptsächlich der kleine Zwischenraum zwischen Drahtnetz und Glasplatte und zwar bildete das Licht auch hier einen sich eng an das Metall anschliessenden Ring. Durch einzelne kleine Löcherchen drangen auch Lichtbüschelchen in das Innere der Röhre und brachten das Gas zum Leuchten, doch war das Licht daselbst äusserst schwach.

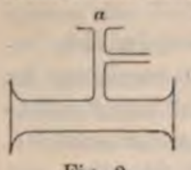


Fig. 2.

Versuch 4. Um diese Erscheinungen noch näher zu untersuchen wurde in ein mit Glasplatten verschliessbares Glasrohr von 22 cm Länge und 4 cm Durchmesser ein Käfig aus Drahtnetz gebracht, der so gross war, dass er sich eng an die Glaswandungen und fast auch an die Glasplatten an den beiden Enden anschloss. Bei passendem Druck leuchtete wiederum hauptsächlich nur der Zwischenraum zwischen der Glasplatte und dem Ende der Drahtnetzröhre und nur sehr schwierig drang das Licht in den Käfig ein.

Versuch 5. Wurde ein kleinerer Käfig aus Drahtnetz von 18,5 cm Länge in das Glasrohr eingeführt und zwar so, dass er die Glasplatte an dem einen Ende der Röhre berührte, an dem anderen Ende dagegen von derselben ca. 3,5 cm abstand, so leuchtete das Ende, wo der Abstand zwischen Glasplatte und Drahtnetz gross war, sehr hell, und es bildeten sich die typischen Erscheinungen aus — Kathode, dunkler Raum, positives Licht, dunkler Raum, Kathode — das andere Ende leuchtete dagegen nur schwach. Hauptsächlich an dem Rande des Drahtnetzes drang das Licht in Form von kleinen Büschel-

chen in das Innere des Käfigs und zwar auf der Seite, wo das Drahtnetz von dem Ende der Röhre entfernt war, bedeutend weiter vor als auf der anderen Seite. Dass keine zufälligen Umstände der Grund für die letztere Erscheinung waren, konnte dadurch bewiesen werden, dass die Erscheinungen genau dieselben blieben, als man den Drahtnetzkäfig an das andere Ende der Glasröhre schob. War dagegen der Käfig genau in der Mitte, so drang das Licht von beiden Seiten gleichmässig in denselben ein.

Zu beachten ist, dass das Licht hauptsächlich nur am Rande des Drahtnetzes in das Innere eindrang; man sieht auch in der That in dem Raum zwischen den Glasplatten und dem Drahtnetz einen vollständigen Hohlcylinder aus Licht.

Aus diesen Versuchen folgt: Soll die Entladung in einen Raum eindringen, der einen Theil eines verdünnten Gases bildet und von einem Metall umhüllt ist, das in einer den Kraftlinien entsprechenden Richtung eine Reihe kleinerer oder grösserer Oeffnungen besitzt, also etwa senkrecht zu denselben durch ein Drahtnetz abgeschlossen ist, so muss stets auf beiden Seiten des Drahtnetzes verdünntes und zum Leuchten erregbares Gas vorhanden sein. Ist der Zwischenraum zwischen Glaswand und Drahtnetz sehr klein, so findet hier keine Erregung statt. Das leuchtende Gas leitet die Energie zu dem inneren Raume hin.

(Eingegangen 22. Juli 1897.)

14. *Ueber geschlossene Unstetigkeitsflächen der Geschwindigkeit in einer incompressibeln reibungslosen Flüssigkeit; von Willy Wien.*

Bekanntlich können in einer Flüssigkeit, die allseitig von festen Wänden in einen einfach zusammenhängenden Raum eingeschlossen ist und keine Drehungen enthält, überhaupt keine Bewegungen eintreten, wenn keine Unstetigkeiten in der Bewegung gebildet werden. Dagegen lässt es die Theorie als möglich voraussehen, dass sich innerhalb der Flüssigkeiten geschlossene Flächen ausbilden, an denen die Geschwindigkeiten Sprünge erleiden und die mit den anderen Grenzflächen zusammen einen mehrfach zusammenhängenden Raum umschliessen. In diesen mehrfach zusammenhängenden Räumen können dann in sich zurücklaufende Strömungen stattfinden.

Es leuchtet ein, dass derartige Bewegungen in der Atmosphäre eine erhebliche Rolle spielen können. Drehungen der Flüssigkeitstheile können ja bekanntlich nur durch äussere drehende Kräfte oder durch nicht conservative Vorgänge eintreten, die ja allerdings vielfach vorkommen werden. Aber es scheinen auch die Fälle nicht allzu selten zu sein, wo ein ruhendes Luftgebiet von bewegten Strömen umkreist wird, ohne dass diese Bewegungen immer mit Sicherheit auf Drehungsbewegungen zurückgeführt werden können. Es scheint mir deshalb von Interesse zu sein, einfache Beispiele solcher möglicher Bewegungen zu geben.

Als Voraussetzung wird dabei dienen, dass die Bewegung nur parallel der xy-Ebene des rechtwinkeligen Coordinatensystems vor sich gehe. Ausserdem soll keine Reibung und keine Drehung vorhanden sein.

Bezeichnen wir die Geschwindigkeiten parallel der x- und y-Axe mit u und v, so lässt sich bekanntlich setzen

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y}.$$

Die Gleichung der Continuität

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0$$

setzt dann die Existenz einer zweiten Funktion ψ voraus, sodass

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \qquad v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

ist. Die Gleichungen $\psi =$ const. sind die Stromlinien.

Den partiellen Differentialgleichungen wird dann bekanntlich genügt, wenn $x + iy$ als Function der complexen Variabeln $\varphi + i\psi$ betrachtet wird. Da die Linien $\varphi =$ const. und $\psi =$ const. sich senkrecht schneiden, so ist

$$(1) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2}, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2}.$$

Nun ist der Druck, wenn die Dichtigkeit der Flüssigkeit eins ist

$$(2) \quad p = \text{const.} - \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2\right) = \text{const.} - \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2}.$$

Innerhalb der geschlossenen Curve in der xy-Ebene, an welcher die Unstetigkeit stattfinden soll, möge die Flüssigkeit ruhen.

Nehmen wir die z-Axe als Richtung der Schwerkraft, so kommt zum Werthe des Druckes noch das Glied gz. An der betrachteten Curve muss nun der Druck beiderseits gleich sein. Dies ist nur der Fall, wenn an dieser Curve für die bewegte Flüssigkeit

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2$$

constant ist. Ausserdem muss diese Curve Stromlinie sein. Es muss also in ihr auch ψ constant sein.

Wir betrachten $x + iy$ als Function von $\varphi + \psi i$ und setzen

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} + i \frac{\partial y}{\partial \varphi} = n a \sin am \{n(\varphi + i\psi)\},$$

wo a und n Constanten bezeichnen.

Aus dem Additionstheorem der elliptischen Functionen folgt

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} + i\frac{\partial y}{\partial \varphi}$$

$$= \frac{n\,a\sin a\,m\,n\,\varphi\cos a\,m\,i\,n\,\psi\,\varDelta\,a\,m\,i\,n\,\psi + n\,a\sin a\,m\,i\,n\,\psi\cos a\,m\,n\,\varphi\,\varDelta\,a\,m\,n\,\varphi}{1 - \varkappa^2\sin^2 a\,m\,n\,\varphi\sin^2 a\,m\,i\,n\,\psi};$$

hier bedeutet $\varkappa$ den Modul der elliptischen Functionen.

Hieraus folgt

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2$$

$$= n^2 a^2 \frac{\sin^2 a\,m\,n\,\varphi\cos^2 a\,m\,n\,i\,\psi\,\varDelta^2 a\,m\,i\,n\,\psi - \sin^2 a\,m\,i\,n\,\psi\cos^2 a\,m\,i\,n\,\psi\,\varDelta^2 a\,m\,m\,\varphi}{(1 - \varkappa^2\sin^2 a\,m\,n\,\varphi\sin^2 a\,m\,i\,n\,\psi)^2}.$$

Setzen wir hierin

$$n\,\psi = \frac{K'}{2},$$

wo

$$K' = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\,\alpha}{\sqrt{1 - (1 - \varkappa^2)\sin^2\alpha}}$$

ist, so ist

$$\sin a\,m\,i\frac{K'}{2} = \frac{i}{\sqrt{\varkappa}}, \qquad \cos a\,m\,i\frac{K'}{2} = \sqrt{\frac{1+\varkappa}{\varkappa}},$$

$$\varDelta\,a\,m\,i\frac{K'}{2} = \sqrt{1+\varkappa} \quad \cos^2 a\,m\,n\,\varphi = 1 - \sin^2 a\,m\,n\,\varphi,$$

$$\varDelta^2 a\,m\,n\,\varphi = 1 - \varkappa^2\sin^2 a\,m\,n\,\varphi,$$

also für diesen Specialwerth von ψ, wenn wir $\sin a\,m\,n\,\varphi = z$ setzen

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)^2 = n^2 a^2 \frac{z^2(1+\varkappa)^2 + (1 - z^2)(1 - \varkappa^2 z^2)}{\varkappa(1 + \varkappa z^2)^2}$$

$$= \frac{n^2 a^2}{\varkappa}.$$

Nach (2) ist also für den Werth

$$\psi = \frac{K'}{2\,n}$$

der Druck constant. Diese Stromlinie kann eine freie Oberfläche darstellen.

Wir haben also, wenn wir $\varphi + i\psi = \chi$ setzen

$$(3)\quad \begin{cases} x + iy = a\int\sin a\,m\,(n\,\chi)\,d\,\chi \\ \qquad = \dfrac{a}{\varkappa}\log\left(\varDelta\,a\,m\,n(\varphi + i\,\psi) - \varkappa\cos a\,m\,n\,(\varphi + i\,\psi)\right) \end{cases}$$

Man überzeugt sich leicht von der Richtigkeit der Integration, wenn man das Integral differenzirt und die Formeln

$$\frac{d \sin a\,m\,n\chi}{d\chi} = n \cos a\,m\,n\chi\, \Delta a\,m\,n\chi,$$

$$\frac{d \cos a\,m\,n\chi}{d\chi} = -\,n \sin a\,m\,n\chi\, \Delta a\,m\,n\chi,$$

$$\frac{d\,\Delta a\,m\,n\chi}{d\chi} = -\,\varkappa^2 n \sin a\,m\,n\chi \cos a\,m\,n\chi$$

berücksichtigt.

Um die Bewegung der Flüssigkeit, die durch diese Beziehung dargestellt wird, besser zu übersehen, setzen wir

$$(3) \qquad \sigma + \tau i = \Delta a\,m\,n(\varphi + \psi i) - \varkappa \cos a\,m\,n(\varphi + \psi i)$$

oder bei Anwendung des Additionstheorems

$$\sigma = \frac{\Delta a\,m\,n\varphi\, \Delta a\,m\,n\psi i - \varkappa \cos a\,m\,n\varphi \cos a\,m\,n\psi i}{1 - \varkappa^2 \sin^2 a\,m\,n\varphi \sin^2 a\,m\,n\psi i},$$

$$i\tau = \frac{\varkappa \sin a\,m\,n\varphi \sin a\,m\,n\psi i \{\Delta a\,m\,n\varphi\, \Delta a\,m\,n\psi i - \varkappa \cos a\,m\,n\varphi \cos a\,m\,n\psi i\}}{1 - \varkappa^2 \sin^2 a\,m\,n\varphi \sin^2 a\,m\,n\psi i}.$$

Hieraus folgt

$$\sqrt{\sigma^2 + \tau^2} = \frac{\Delta a\,m\,n\varphi\, \Delta a\,m\,n\psi i - \varkappa \cos a\,m\,n\varphi \cos a\,m\,n\psi i}{\sqrt{1 - \varkappa^2 \sin^2 a\,m\,n\varphi \sin^2 a\,m\,n\psi i}},$$

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{\varkappa \sin a\,m\,n\varphi \sin a\,m\,n\psi i}{i}.$$

Betrachten wir σ und τ als rechtwinkelige Coordinaten, so ist zunächst für $n\varphi = 0$ und $n\varphi = 2K$, wo K das elliptische Integral erster Gattung zwischen den Grenzen 0 und $\pi/2$ in Bezug auf den Modul bedeutet, $\sin a\,m\,n\varphi = 0$, also $\tau = 0$. Hierdurch wird also die positive σ-Axe dargestellt. σ kann niemals negativ werden, solange $\varkappa$ positiv und reell bleibt. Da $\sin a\,m\,n\psi i$ eine rein imaginäre Grösse ist, können wir für sie $i\varepsilon$ setzen und erhalten

$$\sigma = \frac{\sqrt{1 - \varkappa^2 \chi^2}\sqrt{1 + \varepsilon^2 \varkappa^2} - \varkappa \sqrt{1 - \chi^2}\sqrt{1 + \varepsilon^2}}{1 + \varkappa^2 \chi^2 \varepsilon^2}.$$

Der Nenner von σ ist stets positiv. Ferner ist $\Delta\, a\, m\, n\, \varphi$ und $\Delta\, a\, m\, n\, \psi\, i$ stets positiv, ausserdem, da $\varkappa$ positiv und reell ist, ist

$$\sqrt{1 - \varkappa^2 z^2} > \sqrt{1 - z^2} \text{ und } \sqrt{1 + \varepsilon^2 \varkappa^2} > \sqrt{\varkappa^2 + \varepsilon^2 \varkappa^2},$$

sodass also das erste Glied des Zählers immer grösser als das zweite ist. Für $\tau = 0$ ist je nachdem $n\,\varphi = 0$ oder $n\,\varphi = 2\,K$ ist

$$\sigma = \Delta\, a\, m\, n\, \psi\, i \mp \varkappa \cos a\, m\, n\, \psi\, i.$$

Die Curven $\psi = \text{const.}$ schneiden also die σ-Axe in zwei Punkten σ_1 und σ_2. Das Product dieser beiden Abstände

$$\sigma_1\, \sigma_2 = \Delta^2\, a\, m\, n\, \psi\, i - \varkappa^2 \cos^2 a\, m\, n\, \psi\, i = 1 - \varkappa^2$$

ist unabhängig von ψ, also für alle Curven von derselben Grösse. Geht man vom Punkte $\varphi = 0$ aus, so erhält man eine Curve, für die τ positiv bleibt, bis $n\,\varphi$ den Werth $2\,K$ erreicht, von da ab wird $\sin a\, m\, n\, \varphi$ negativ und auch τ negativ bis für $n\,\varphi = 4\,K$ wieder der Ausgangspunkt erreicht ist. Wir erhalten so eine geschlossene Curve, die ganz auf der Seite der positiven σ liegt. Da $\sigma_1\, \sigma_2 = 1 - \varkappa^2$ ist, so schneidet die Curve, welche durch $\sigma = 0$ geht die σ-Axe zum zweiten Male im unendlichen.

Für $n(\varphi + \psi\, i) = i\,K'$ und $= 2\,K + i\,K'$ werden die elliptischen Functionen unendlich.

Setzen wir $n(\varphi + \psi\, i) = n(\varphi - i\,\psi_1) + i\,K'$ und berücksichtigen, dass

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned}
&\cos a\, m(\alpha + i\,K') = -\frac{i}{\varkappa}\,\frac{\Delta\, a\, m\, \alpha}{\sin a\, m\, \alpha}\\
&\qquad\cos a\, m(\alpha + 2\,K + i\,K') = \frac{i}{\varkappa}\,\frac{\Delta\, a\, m\, \alpha}{\sin a\, m\, \alpha},\\
&\Delta\, a\, m\,(\alpha + i\,K') = -i\,\frac{\cos a\, m\, \alpha}{\sin a\, m\, \alpha}\\
&\Delta\, a\, m(\alpha + 2\,K + i\,K') = -i\,\frac{\cos a\, m\, \alpha}{\sin a\, m\, \alpha},\\
&\text{so ergiebt sich}\\
&\sigma + \tau\, i = -i\left(\frac{\cos a\, m\, n(\varphi - \psi_1\, i)}{\sin a\, m\, n(\varphi - \psi_1\, i)}\right.\\
&\qquad\qquad\left. - \frac{\Delta\, a\, m\, n(\varphi - \psi_1\, i)}{\sin a\, m\, n(\varphi - \psi_1\, i)}\right).
\end{aligned}\right.$$

Nun ist bekanntlich

$$\sin am\, \alpha = \alpha - \frac{1+\varkappa^2}{1.2.3}\alpha^3 + \frac{1+14\varkappa^2+\varkappa^4}{1.2.3.4.5}\alpha^5 \ldots$$

$$\cos am\, \alpha = 1 - \frac{1}{1.2}\alpha^2 + \frac{1+4\varkappa^2}{1.2.3.4}\alpha^4 \ldots$$

$$\Delta am\, \alpha = 1 - \frac{\varkappa^2}{1.2}\alpha^2 + \frac{\varkappa^2(4+\varkappa^2)}{1.2.3.4}\alpha^4 \ldots$$

Lassen wir φ und ψ_1 gegen Null convergiren, so ist

$$\sigma + \tau i = + in \frac{\left((\varphi - i\psi_1)^2 \frac{1-\varkappa^2}{2}\right)}{\varphi - \psi_1 i} = \frac{i}{2}(\varphi - i\psi_1)(1-\varkappa^2)n,$$

also

$$\sigma = + \frac{\psi_1}{2}(1-\varkappa^2)n, \qquad \tau = \frac{\varphi}{2}(1-\varkappa^2)n.$$

Nun war

$$x + iy = \frac{a}{n\varkappa}\log(\sigma + \tau i) \qquad \sigma + \tau i = e^{\frac{n\varkappa}{a}(x+yi)}.$$

Daraus folgt

$$x = \frac{a}{n\varkappa}\log\sqrt{\sigma^2+\tau^2},$$

$$y = \frac{a}{n\varkappa}\operatorname{arctg}\frac{\tau}{\sigma}.$$

Da die Curven $\psi = \text{const.}$ alle auf der Seite der positiven σ liegen, so befindet sich der Pol $\sigma = 0$, $\tau = 0$ des Radiusvector $\sqrt{\sigma^2+\tau^2}$ ausserhalb dieser Curven. Lassen wir den Radiusvector einen Umlauf auf der Curve machen, so geht $\operatorname{arctg}\tau/\sigma$ und damit y bis zu einem Maximum, kehrt dann um, geht zu einem Minimum und kehrt schliesslich zu dem anfänglichen Werth zurück. Dasselbe ist mit der Grösse $\sqrt{\sigma^2+\tau^2}$ der Fall. In der xy-Ebene erhalten wir also eine geschlossene Curve.

In der Nähe des Werthes $\sigma = \tau = 0$ war

$$\sigma^2 + \tau^2 = \frac{(\varphi^2+\psi_1^2)}{4}(1-\varkappa^2)^2 n, \qquad \frac{\tau}{\sigma} = \frac{\varphi}{\psi_1}.$$

Also ist

$$x = \frac{a}{\varkappa}\log\left[\frac{1}{2}\sqrt{\varphi^2+\psi_1^2}(1-\varkappa^2)n\right],$$

$$y = \frac{a}{\varkappa}\operatorname{arctg}\frac{\varphi}{\psi_1}.$$

Wenn also φ und ψ_1 sich der Null nähern, wird x **negativ** unendlich.

Setzen wir

$$\varphi + \psi i = K + \varphi_1 - \psi_1 i + i K',$$

so wird

$$\sigma + \tau i = -i \left\{ \frac{\cos a m n (\varphi_1 - i\psi_1)}{\sin a m n (\varphi_1 - i\psi_1)} + \frac{\Delta a m n (\varphi_1 - i\psi_1)}{\sin a m n (\varphi_1 - i\psi_1)} \right\},$$

also für verschwindende Werthe von $n(\varphi_1 - i\psi_1)$

$$\sigma + \tau i = -\frac{2i}{n(\varphi_1 - i\psi_1)} = -\frac{2i(\varphi_1 - i\psi_1)}{(\varphi_1^2 + \psi_1^2)n},$$

also

$$\sigma = -\frac{2\psi_1}{(\varphi_1^2 + \psi_1^2)n}, \quad \tau = -\frac{2\varphi_1}{(\varphi_1^2 + \psi_1^2)n}, \quad \sigma^2 + \tau^2 = \frac{4}{(\varphi_1^2 + \psi_1^2)n^2}.$$

Es wird also für verschwindende Werthe von φ_1 und ψ_1

$$x = \frac{a}{\varkappa} \log \frac{2}{n\sqrt{\varphi_1^2 + \psi_1^2}}$$

demnach unendlich für $\varphi_1 = \psi_1 = 0$.

Für endliche Werthe von φ_1 und verschwindende von ψ_1 erhalten wir

$$\sin a m n \psi i = \sin a m n i (K' - \psi_1) = -\frac{1}{\varkappa} \frac{1}{\sin a m n \psi_1 i},$$

also nach Gleichung (3) und den Formeln (4)

$$\sigma = \frac{i(\cos a m n \varphi_1 \Delta a m n \psi_1 i - \Delta a m n \varphi_1 \cos a m n \psi i)}{\sin^2 a m n \varphi_1} \sin a m n \psi_1 i,$$

$$i\tau = \frac{\sin a m n \varphi_1 . \sigma}{\sin a m n \psi_1 i},$$

also für $\psi_1 = 0$

$$\sigma = \frac{i \sin a m n \psi_1 i}{\sin^2 a m n \varphi_1} (\cos a m n \varphi_1 - \Delta a m n \varphi_1),$$

$$\tau = \frac{\Delta a m n \varphi_1 - \cos a m n \varphi_1}{\sin a m n \varphi_1}.$$

Hier ist σ stets Null, dagegen τ endlich. Für $\psi_1 = K'$ entsprechen daher endlichen Werthe von φ_1, endliche Werthe von τ und $\sigma = 0$.

Ist dagegen $\varphi = 2K + \varphi_1$ und $\varphi_1 = K'$, so kann in den Formeln

$$\sigma = +\frac{2\psi_1}{(\varphi_1^2 + \psi_1^2)n} \qquad \tau = -\frac{2\varphi_1}{(\varphi_1^2 + \psi_1^2)n}$$

φ_1 und ψ_1 von verschiedener Ordnung unendlich klein werden. Ist ψ_1 von höherer Ordnung unendlich klein als φ^2, so ist σ verschwindend klein, τ positiv oder negativ unendlich. Wird φ^2 von derselben Ordnung unendlich klein wie das constant gehaltene ψ_1, so wird σ endlich, τ positiv oder negativ unendlich.

Eliminiren wir φ_1 aus den Gleichungen, so erhalten wir

$$\sigma^2 + \tau^2 = \frac{2\sigma}{n\psi_1}$$

oder

$$\left(\sigma - \frac{1}{n\psi_1}\right)^2 + \tau^2 = \frac{1}{n^2\psi_1^2}.$$

Wir haben also einen Kreis, der den unendlich grossen Radius $1/n\psi_1$ hat und dessen Mittelpunkt im Abstand $1/n\psi_1$ vom Punkte $\sigma = 0$ $\tau = 0$ auf der σ-Axe liegt.

Dieser Kreis entspricht dem Stück von $\varphi = 0$ bis $n\varphi = 4K$ der Linie $n\psi_1 = K'$ der $\varphi\psi$-Ebene, während demselben Stück der Linie $n\psi_1 = K'/2$ die geschlossene Curve entspricht, an welcher in der xy-Ebene der Druck constant ist.

In der xy-Ebene ist diese letztere ebenfalls eine geschlossene Curve, während dem unendlich grossen Kreise zwei gerade Linien entsprechen mit den Gleichungen $y = \pm \pi a/2\varkappa$, da $\pm\infty$ die äussersten Werthe sind, die $\operatorname{tg}\tau/\sigma$ erreicht.

Die äusseren geraden Begrenzungslinien sind als feste Wände zu denken.

Die Werthe, welche die Geschwindigkeit der Flüssigkeit dort hat, untersuchen wir in folgender Weise.

In der Nähe des Werthes $\sigma = \tau = 0$ war $\varphi = \psi_1 = 0$

$$x = \frac{a}{\varkappa}\log\left[\frac{1}{2}\sqrt{\varphi^2 + \psi_1^2}\,(1 - \varkappa^2)n\right].$$

Nun ist

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\frac{\partial x}{\partial\varphi}}{\left(\frac{\partial x}{\partial\varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial\psi}\right)^2} = \frac{\varkappa}{a}\varphi \quad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = -\frac{\frac{\partial x}{\partial\psi}}{\left(\frac{\partial x}{\partial\varphi}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial\psi}\right)^2} = -\frac{\varkappa}{a}\psi_1.$$

die Geschwindigkeiten werden also mit φ und ψ_1 Null. In der Nähe des Werthes $\varphi_1 = \psi_1 = 0$ war

$$x = \frac{a}{\varkappa} \log \frac{2}{n\sqrt{\varphi_1^2 + \psi_1^2}},$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\varkappa}{a}\varphi_1 \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\varkappa}{a}\psi_1 .$$

Auch hier nähern sich die Geschwindigkeiten mit abnehmenden φ_1 und ψ_1 dem Werthe Null.

Alle unendlich grossen Werthe von x werden nun, wie wir gesehen haben, durch die Umgebung dieser Punkte dargestellt. Im unendlichen ruht also die Flüssigkeit.

Ferner ist noch für endliche Werthe von φ und $\psi = i(K' - \psi_1)$ in der Nähe von $\psi_1 = 0$

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = \frac{n\,a}{\varkappa}\,\frac{\cos a\,m\,n\,\psi_1 i\,\Delta\,a\,m\,n\,\psi_1 i}{\sin a\,m\,n\,\varphi},$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = i\,\frac{n\,a}{\varkappa}\,\frac{\cos a\,m\,n\,\varphi\,\Delta\,a\,m\,n\,\varphi}{\sin^2 a\,m\,n\,\varphi}\,\sin a\,m\,n\,\psi_1\,i.$$

Für $\psi_1 = 0$ ist demnach

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = \frac{n\,a}{\varkappa}\,\frac{1}{\sin a\,m\,n\,\varphi},$$

$$\frac{\partial y}{\partial \varphi} = 0$$

und daher

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\varkappa}{n\,a}\sin a\,m\,n\,\varphi \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0 .$$

An den im endlichen liegenden festen Wänden strömt die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit $(\varkappa/n\,a)\sin a\,m\,n\,\varphi$, also an beiden in entgegengesetzter Richtung.

Die Form der Curven für die freie Grenze hängt von dem Modul $\varkappa$ der elliptischen Functionen ab.

Setzen wir den zu diesen Curven gehörenden Werth von $n\psi = K'/2$ in die Gleichungen (3) ein, so erhalten wir

$$x = \frac{a}{\varkappa} \log \frac{\sqrt{1+\varkappa}\,(\Delta\,a\,m\,n\,\varphi - \sqrt{\varkappa}\cos a\,m\,n\,\varphi)}{\sqrt{1 + \varkappa \sin^2 a\,m\,n\,\varphi}},$$

$$y = \frac{a}{\varkappa}\operatorname{arctg}\sqrt{\varkappa}\sin a\,m\,n\,\varphi .$$

Verschieben wir den Nullpunkt um die Strecke $(a/\varkappa)\log\sqrt{1+\varkappa}$ in der Richtung der x-Axe, so erhalten wir, wenn wir

$$\sqrt{\varkappa}\sin a\,m\,n\,\varphi = z'$$

setzen

$$x = \frac{a}{\varkappa} \log \frac{\sqrt{1 - z'^2 \varkappa} \mp \sqrt{\varkappa - z'^2}}{\sqrt{1 + z'^2}},$$

$$y = \pm \frac{a}{\varkappa} \operatorname{arctg} z'.$$

Hieraus geht zunächst hervor, dass die Curve symmetrisch zur x-Axe liegt, weil die Abstände y auf der positiven und negativen Seite gleich gross sind.

Für $z = 0$ ist $y = 0$

$$x = \frac{a}{\varkappa} \log (1 \mp \sqrt{\varkappa}) \cdot$$

Dies sind die grössten und kleinsten Werthe von x.

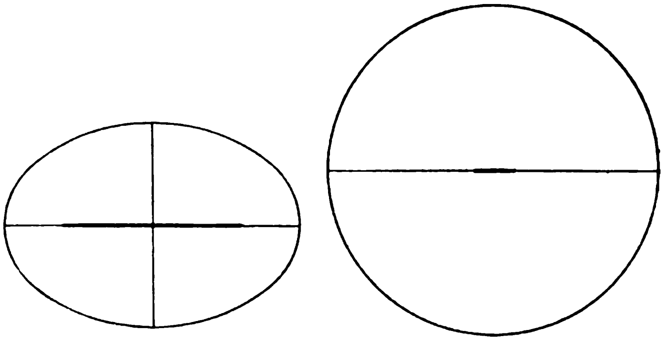


Fig. 1. Fig. 2.

Für $\sin am\, n\varphi = 1$ ist $z' = \sqrt{\varkappa}$

$$x = \frac{a}{2\varkappa} \log \frac{1 - \varkappa^2}{1 + \varkappa} = \frac{a}{2\varkappa} \log (1 - \varkappa),$$

$$y = \pm \frac{a}{\varkappa} \operatorname{arctg} \sqrt{\varkappa} \cdot$$

Dies sind die Grenzwerthe von y.

Da

$$\frac{a}{\varkappa} \left(\log \frac{(\sqrt{1 - \varkappa z'^2} + \sqrt{\varkappa - z'^2}}{\sqrt{1 + z'^2}} + \log \frac{\sqrt{1 - \varkappa z'^2} - \sqrt{\varkappa - z'^2})}{\sqrt{1 + z'^2}} \right)$$

$$= \frac{a}{\varkappa} \log (1 - \varkappa)$$

ist, so liegt die Curve symmetrisch zur Linie

$$x = \frac{a}{2\varkappa} \log (1 - \varkappa).$$

In Fig. 1 und 2 sind die beiden Curven constanten Druckes, die dem Modul $\varkappa = {}^1/_2$ und $\varkappa = 0{,}01$ entsprechen, gezeichnet.

Für den Grenzwerth $\varkappa = 1$ wird der eine Werth von x immer unendlich gross, der andere bleibt endlich und zwar

$$x = \frac{a}{\varkappa} \log 2 \frac{\sqrt{1 - \varkappa'^2}}{\sqrt{1 + \varkappa'^2}}.$$

Die Curve erstreckt sich einseitig ins unendliche. Sie ist in Fig. 3 gezeichnet.

Wenn $\varkappa$ gegen Null convergirt, wird

$$x = \pm \frac{a}{\varkappa} \sqrt{\varkappa - y^2 \frac{\varkappa^2}{a^2}} = \sqrt{\frac{a^2}{\varkappa} - y^2}.$$

Die Curve ist also ein Kreis vom Radius $a / \sqrt{\varkappa}$.

Innerhalb des Raumes, der von der betrachteten Stromlinie begrenzt wird, kann, wie schon erwähnt, die Flüssigkeit als ruhend angenommen werden.[1])

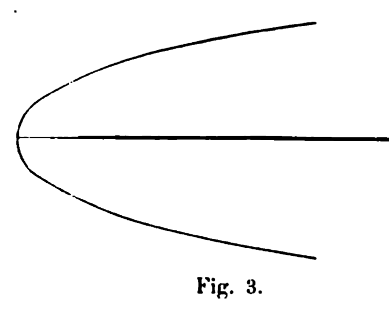


Fig. 3.

Es mag noch bemerkt werden, dass auch der innere Raum, wenn wir unsere Functionen in ihn hinein fortgesetzt denken, von einer bestimmten Flüssigkeitsbewegung erfüllt sein würde. In diesem Falle könnte die Flüssigkeit im äusseren Raume ruhen. Wir haben dann die Variabele $n \psi$ von 0 bis $K'/2$ gehen zu lassen.

Ist $\psi = 0$, so haben wir nach (3)

$$\tau = 0 \qquad \sigma = \Delta\, am\, n \varphi - \varkappa \cos am\, n \varphi.$$

Aendert sich $m \varphi$ von 0 bis $4 K$, so durchläuft der entsprechende Punkt in der $\sigma \tau$-Ebene die Strecke von $1 - \varkappa$ bis $1 + \varkappa$ auf der σ-Axe hin und zurück. In der xy-Ebene entspricht dies der Strecke zwischen den Punkten

$$x = \frac{a}{\varkappa} \log(1 - \varkappa) \text{ und } x = \frac{a}{\varkappa} \log(1 + \varkappa).$$

Diese Strecke kann also die Schnittlinie einer festen Wand mit der xy-Ebene sein, die die Breite $\frac{a}{\varkappa} \left[\log (1 + \varkappa) / (1 - \varkappa)\right]$ hat.

1) Der Druck im inneren Raume ist dann um die Grösse $\frac{1}{2} (\varkappa\, n^2 a^2)$ kleiner als an den Orten, wo die Flüssigkeit im äusseren Raume ruht.

Für $\psi = 0$ ist

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} = n a \sin a m n \varphi, \qquad \frac{\partial y}{\partial \varphi} = 0,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{\frac{\partial x}{\partial \varphi}} = \frac{1}{n a \sin a m n \varphi}.$$

In der Nähe von $\varphi = 0$ $\psi = 0$ ist

$$\frac{\partial x}{\partial \varphi} + i \frac{\partial y}{\partial \varphi} = n^2 a (\varphi + i \psi),$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\varphi}{n^2 a (\varphi^2 + \psi^2)}, \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\psi}{(\varphi^2 + \psi^2) n^2 a},$$

$$\sqrt{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2} = \frac{1}{n^2 a \sqrt{(\varphi^2 + \psi^2)}}.$$

Dort, wo die Flüssigkeit den scharfen Rand der Wand zu umfliessen hat, wird die resultirende Geschwindigkeit unendlich.

Die Stromlinien schmiegen sich der festen Wand beiderseits an und die Geschwindigkeit ist an jedem Punkte der Wand an beiden Seiten von gleicher Grösse und entgegengesetzter Richtung.

In den Figuren ist die feste Wand im inneren Raum eingezeichnet.

Aachen, Juni 1897.

(Eingegangen 15. Juni 1897.)

15. *Avogadro's Gesetz und der flüssige Aggregatzustand (Reclamation)*; von *Ulrich Dühring*.

Hr. J. Traube[1]) behauptet aufgefunden zu haben, dass sich das Avogadro'sche Gasgesetz auch auf die Flüssigkeiten anwenden lasse, wenn man statt des ganzen von einer Flüssigkeit erfüllten Raumes nur denjenigen Theil ihres Volumens in Betracht ziehe, welcher nicht von den Molecülen selbst und deren zugehörigem Wirkungsraum eingenommen sei.

Hierzu erlaube ich mir zunächst zu bemerken, dass bereits vor elf Jahren von mir die Anwendbarkeit des Avogadro'schen Gesetzes auf den flüssigen, sowie auch auf den festen Aggregatzustand, und zwar durch specielle Berechnungen, nachgewiesen wurde. Es geschah dies gleichzeitig mit der Ausdehnung der verbesserten Mariotte-Gay-Lussac'schen Zustandsgleichung der Gase auf alle Aggregatzustände.[2])

Weiter möchte ich die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass sich meine damaligen Betrachtungen von den jetzigen des Hrn. Traube insofern unterscheiden, als es für mich von vornherein ausser Frage stand, dass man Flüssigkeiten und feste Körper in Bezug auf das Avogadro'sche Gesetz, ebenso wie in Bezug auf das Gay-Lussac'sche Ausdehnungsgesetz, nicht bei gleichen *äusseren Drucken*, sondern nur bei gleichen *Wärmedrucken* miteinander vergleichen könne. Der Druck, den die Wärme im *Innern* einer Flüssigkeit hervorbringt, wo jeder Punkt seitens der umgebenden Flüssigkeitstheilchen einer nach allen Richtungen gleichmässigen Einwirkung unterliegt, ist ja ganz etwas Anderes als der Druck und Gegendruck, die an irgendwelcher *Grenzfläche* zu Tage treten, wo die äussersten Flüssigkeitstheilchen mit einer Kraft, die jenen von der Wärme herrührenden, nach aussen gerichteten Druck grösstentheils aufhebt, nach innen gezogen werden. Zu dieser Einsicht war

1) J. Traube, Wied. Ann. **61.** p. 396 flg. 1897.

2) E. und U. Dühring, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie. Zweite Folge, p. 87—97. Leipzig 1886.

überdies nicht einmal die von Hrn. van der Waals aufgestellte Continuitäts- und Identitätstheorie der beiden Aggregatzustände, des gasförmigen und des flüssigen, erforderlich. Bereits vor mehr als einem Menschenalter hätte es denjenigen, die, wie z. B. Dupré und Hirn, theoretische Betrachtungen über Compressibilitäts- und Ausdehnungsgesetze der Flüssigkeiten anstellten, als sinnwidrig erscheinen müssen, wenn Jemand von Gesetzen gesprochen hätte, denen Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur und gleichem *äusseren* Druck, in derselben Weise wie stark verdünnte Gase, folgen sollten.

Zur besseren Kennzeichnung meiner Entwickelungen von 1886 gestatte ich mir noch darauf hinzuweisen, wie in ihnen die physikalisch längst festgestellte Thatsache berücksichtigt oder vielmehr zum Ausgangspunkt der Berechnungen gemacht wurde, dass die Wärmedrucke verschiedener Flüssigkeiten, selbst bei gleichem äusseren Druck und gleicher Temperatur, sehr erhebliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Grösse aufweisen. Dieser schon Dupré anfangs der sechziger Jahre völlig geläufigen Thatsache hat jedoch Hr. Traube seinerseits nicht nur keine Rechnung getragen, sondern, wie man sich durch Nachlesen seiner Abhandlungen überzeugen kann, auf Grund unzulänglicher, überdies nicht ohne Willkürlichkeiten benutzter Experimentaldaten sogar die gegentheilige Behauptung, in Form eines angeblich aus diesen Daten erweisbaren Gesetzes, aufgestellt.

Das, wofür ich die Aufmerksamkeit des sachkundigen Lesers mit dieser meiner gedrängten Darlegung in Anspruch zu nehmen mir gestatte, ist demnach sowohl meine Priorität bezüglich dessen, was Hr. Traube als neu und von ihm herrührend in diesen Annalen und früher in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft vorgelegt hat, als auch besonders die Kenntlichmachung derjenigen Unterschiede in seinen und meinen Aufstellungen, welche für die Vereinbarkeit oder Unvereinbarkeit des von der einen oder der anderen Seite Aufgestellten mit dem seit Jahrzehnten wissenschaftlich bereits Festgestellten von Erheblichkeit sein dürften.

Neuendorf bei Potsdam, Ende Juni 1897.

(Eingegangen 30. Juni 1897.)

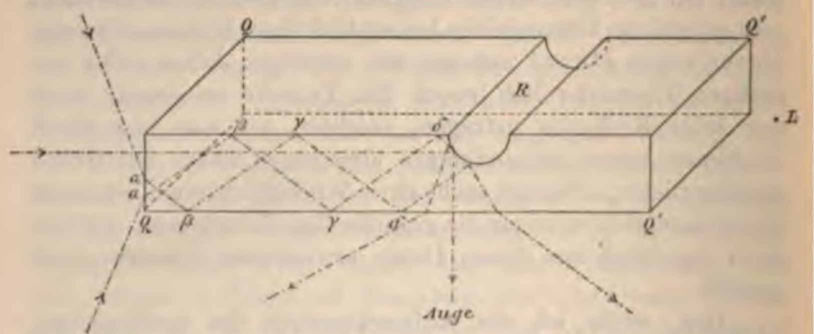
---

16. *Eine Methode, Marken und Theilstriche auf Glas hell auf dunklem Grunde sichtbar zu machen; von F. F. Martens.*

---

1. Lässt man in eine Glasplatte durch die zur Platte senkrechten, polirten Endflächen Licht eintreten, so werden bekanntlich alle im Glase auf die Oberflächen der Platte fallenden Strahlen total reflectirt und treten nicht in die Luft aus.

Unterbricht man nun an einer Stelle die ebenen, polirten Oberflächen der Platte so, dass hier die im Glase fortgeleiteten



Strahlen zum Theil abgelenkt werden, aus der Platte austreten und in ein auf die Platte blickendes Auge gelangen, so erscheint diese Stelle als Convergenzpunkt eines sich ausbreitenden Strahlenbüschels hell und zwar hell auf dunklem Grunde, weil von der umgebenden Glasoberfläche keine Strahlen ins Auge gelangen.

2. Zu solcher Ablenkung der im Glase fortgeleiteten Strahlen eignen sich feine, mit dem Diamant gezogene oder geätzte, sowie gröbere geätzte Striche, am besten, wenn sie auf der dem beobachtenden Auge abgewandten Glasoberfläche befindlich sind. Der Strahlengang im Inneren der Glasplatte ist dann etwa so, wie ihn obenstehende Figur darstellt. Die durch die Seitenwand QQ eingetretenen Lichtstrahlen $\alpha\beta\gamma\delta$

werden durch Totalreflexion im Glase fortgeleitet. Wie sich unter dem Mikroskope zeigt, reflectirt nun die der Eintrittsfläche des Lichtes zugekehrte Seitenwand einer Rille *R* die auffallenden Strahlen total und lenkt sie um etwa 90° ab, sodass sie aus der Glasplatte austreten und ins Auge gelangen. Damit auch die andere Seitenwand der Rille hell erscheint, muss man auch von der anderen Seite her beleuchten, und zwar kann dies durch Aufstellung einer zweiten Lichtquelle in *L* oder durch Versilberung der zweiten Endfläche *Q' Q'* bewirkt werden.

3. Im Folgenden sollen einige Anwendungen der Methode beschrieben werden.

Durch seitliche Beleuchtung werden die eingeätzten Theilstriche einer längeren Glastheilung als helle Linien auf dunklem Grunde gut sichtbar. Solche Maassstäbe[1]) eignen sich insbesondere für die Ablesung mittels Spiegel und Fernrohr und besitzen hier vor den gewöhnlich benutzten weissen Papierscalen mit schwarzen Theilstrichen wesentliche Vorzüge; so ist die Länge der Theilintervalle constanter und die erreichbare Helligkeit um das Mehrfache grösser.

Seitlich beleuchtete Glasmaassstäbe eignen sich ferner zur Bestimmung der Brennweite und zur Prüfung der Oberflächen sphärischer Spiegel. Ist eine solche Theilung im Mittelpunkt eines Hohlspiegels senkrecht zur Spiegelaxe aufgestellt, so entwirft der Hohlspiegel am Orte der Theilung ein Spiegelbild der Theilung. Das Zusammenfallen der wirklichen und der gespiegelten Theilung erkennt man, mit blossem Auge oder mit Hülfe einer Lupe in der Richtung nach dem Spiegel hin auf die Theilungen blickend, an der Abwesenheit der Parallaxe, sowie an der gleichen Grösse der Theilintervalle. Zeigen sich bei der gespiegelten Theilung die Theilstriche verwaschen oder die Intervalle aufgehellt, so besitzt der Hohlspiegel fehlerhafte Oberflächen. In analoger Weise kann man unter Zuhülfenahme einer Sammellinse oder eines Hohlspiegels convexe spiegelnde Flächen untersuchen.

---

1) Die Firma Fr. Schmidt und Haensch, Berlin S, Stallschreiberstrasse 4, stellt solche Maassstäbe in geeigneter Ausführung und Montirung her, ebenso die im letzten Abschnitt beschriebenen Oculare.

Seitlich beleuchtete Striche auf Glas eignen sich ferner als helle Pointirungsmarken in Fernrohren.

Die Fädenbeleuchtung in astronomischen Instrumenten bewirkt man seit Fraunhofer gewöhnlich so, dass man von der Ocularseite her Licht auf das Sehfeld fallen lässt; die im Sehfelde befindlichen Pointirungsmarken, gewöhnlich Spinnfäden, reflectiren dann die auffallenden Lichtstrahlen zum Theil durch das Ocular ins Auge und werden dadurch als helle Linien sichtbar. Hr. Abbe und Hr. Czapski[1]) haben eine andere Methode ersonnen, bei welcher eingeschwärzte Diamantstriche auf Glas, von der Objectivseite her beleuchtet, durch Beugung Licht ins Auge senden und dadurch hell erscheinen.

Mechanisch einfacher ist es, durch eine schmale seitliche Oeffnung der Ocularhülse Licht auf die Randfläche einer im Sehfelde angebrachten, mit Diamantstrichen versehenen Glasplatte fallen zu lassen. Sind die Oberflächen der Platte gut polirt und rein, so bleibt das Gesichtsfeld völlig dunkel.

Die Einfachheit dieser Construction fällt besonders ins Gewicht, wenn in kleineren Fernrohren helle Pointirungsmarken erforderlich sind. Dies ist z. B. der Fall in Ablesefernrohren, welche zur Ablesung dunkler Scalen mit hellen Theilstrichen dienen sollen. Auch in Spectrometerfernrohren dürfte die Anwendung beleuchtbarer Pointirungsmarken für die Beobachtung dunkler Spectralgebiete von Vortheil sein. Vor anders erzeugten hellen Pointirungsmarken unterscheiden sich hier seitlich beleuchtete noch dadurch, dass sie ohne weiteres zur Autocollimation nach Gauss verwandt werden können.

---

1) Abbe u. Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenk. **5.** p. 347 bis 356. 1885.

(Eingegangen 13. Juli 1897.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1897. ANNALEN № 10.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 62.

1. *Ueber Concentrations-Verschiebungen durch Electrolyse im Inneren von Lösungen und Lösungsgemischen; von Friedr. Kohlrausch.*

(Im Auszuge der k. Preuss. Akademie der Wissenschaften mitgetheilt am 19. Nov. 1896.)

Eine Flüssigkeit von überall gleicher Beschaffenheit kann durch electrolytische Ionenwanderung nicht geändert werden, mag sie einen oder mehrere Electrolyte gemischt enthalten. Dies ist eine aus den Gesetzen der Ionenwanderung[1]) sofort einleuchtende Forderung. Wir sehen hierbei natürlich ab von Veränderungen, welche an Electroden entstehen und sich im Laufe der Zeit durch Electrolyse ausbreiten können.

Ist aber die Flüssigkeit an verschiedenen Orten ungleich beschaffen, so wird die Ionenverschiebung im allgemeinen von localen Aenderungen der Concentration begleitet. Dies gilt nicht nur für ein Lösungsgemisch, sondern auch bei einem einzelnen gelösten Electrolyt treten solche Aenderungen auf, wenn das Wanderungsverhältniss der beiden Ionen von der Concentration abhängt.

Eine erschöpfende Behandlung dieser Erscheinungen ist vorläufig aus dem Grunde unmöglich, weil man den Einfluss der Concentration der Electrolyte auf die Beweglichkeit der eigenen oder der Ionen eines anderen gleichzeitig anwesenden Electrolytes noch nicht in Gesetze gefasst, ja sogar denselben nur sehr unvollkommen erforscht hat. Einige Fälle aber lassen sich übersehen und es lässt sich eine Anzahl allgemein gültiger, zum Theil sehr einfacher Sätze aufstellen. Besonders für verdünnte Lösungen werden unter der Voraussetzung, dass jedes

1) Diese Gesetze sagen u. a. aus, dass das Wanderungsverhältniss der Ionen von der Stromdichtigkeit unabhängig ist. Der obige Satz ist hierdurch bedingt.

Ion seine eigene bestimmte electrolytische Beweglichkeit besitzt, die Erscheinungen durchsichtig. Als Näherungen werden die hier geltenden Sätze auch für stärkere Lösungen nicht ohne Werth sein.

Ausser einem theoretischen Interesse an den Fragen giebt es auch praktisch einige Gesichtspunkte, unter denen dieselben beachtenswerth erscheinen. Ruhig stehende Flüssigkeitsgemische, welche längere Zeit electrolysirt werden, kommen ja nicht selten vor, z. B. in galvanischen Elementen, Accumulatoren, in Bädern zu galvanoplastischen Zwecken; aber auch etwa im Inneren des Erdkörpers, wo gerade der Fall verdünnter Lösungen oft gegeben ist, und wo electrische Ströme bei den mineralogischen Bildungen gewiss eine grosse Rolle gespielt haben und noch spielen, muss die Ionenverschiebung in den Gemischen von Einfluss sein.

Auch die interessanten von Ol. Lodge zuerst ausgeführten und von Whetham weiter entwickelten Versuche[1]) einer directen Messung der electrolytischen Beweglichkeiten durch die gegenseitige Verdrängung von Lösungen und solche Erscheinungen, wie sie von G. Wiedemann, Buff, Lehmann, Warburg oder von Heydweiller und mir[2]) studirt worden sind, gehören hierher.

Es handelt sich im Folgenden nur um Vorgänge, welche ohne Ausscheidung von Ionen stattfinden. Vorgänge an Electroden und Wirkungen, welche sich von denselben durch Wanderung in die betrachteten Theile der Flüssigkeit erstrecken, werden, wie bemerkt, im allgemeinen nicht in Betracht gezogen. Man hat sich das betrachtete Gebiet also hinreichend weit entfernt von Electroden oder die Electrolyse nicht solange fortgesetzt zu denken, dass Aenderungen um die Electroden das Gebiet erreichen.

Ferner wird von gewöhnlicher Diffusion, welche die electrolytischen Verschiebungen in Wirklichkeit begleitet und bei

1) Lodge, Report. Brit. Ass. p. 389. 1886; Whetham, Ph. Trans. **184.** p. 337. 1893; **186.** p. 507. 1895.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** p. 197. 1856; **104.** p. 166. 1858; H. Buff, Ann. d. Chem. u. Pharm. **105** p. 168. 1858; Lehmann, Wied. Ann. **52.** p. 455. 1894; Kohlrausch u. Heydweiller, l. c. **54.** p. 385; Warburg, l. c. **54.** p. 394. 1895.

langsamen Vorgängen wesentlich beeinflussen kann, abgesehen. Da die Veränderungen, welche ein Strom bewirkt, nur durch das Stromintegral bedingt werden und nicht durch die Zeit, welche das letztere beansprucht hat, so kann man sich, um von der Diffusion nicht gestört zu werden, die ersteren durch starke Ströme in kurzer Zeit bewirkt denken.

Zunächst sollen nur stetige Aenderungen betrachtet werden.

1. Die allgemeinen Gleichungen.

Es seien Kationen, welche A, B... heissen mögen, und Anionen R, S... miteinander gelöst. Die Concentrationen derselben werden nach electrochemischen Aequivalenten in der Volumeinheit gezählt, wobei also bei jedem Ion diejenige Menge gleich Eins ist, mit welcher die positive oder negative Electricitätsmenge Eins wandert. Diese Concentrationen an einem bestimmten Punkte der Lösung und zu einer bestimmten Zeit sollen bez. $\alpha, \beta \ldots$ und $\varrho, \sigma \ldots$ heissen[1]); dieselben sollen stetig veränderlich aber sonst beliebig gegeben sein, nur muss überall die Bedingung der electrolytischen Neutralität

$$\alpha + \beta + \ldots = \varrho + \sigma + \ldots \tag{1}$$

inne gehalten sein.

Einem Potentialgefälle $\mathfrak{H}$ nach irgend einer Richtung[2]) entspreche nach dieser Richtung die Geschwindigkeit

$+ a\,\mathfrak{H}$ des Kations A,	$+ b\,\mathfrak{H}$ des Kations B	etc;
$- r\,\mathfrak{H}$ des Anions R,	$- s\,\mathfrak{H}$ des Anions S	etc.

1) Als Längen- und Volumeinheiten sollen Centimeter und Cubikcentimeter genommen werden.

Mit einem Grammäquivalent eines Ions wandern 9650 *electromagnetisch gemessene* (C. G. S.) - Electricitätseinheiten. Sind im Cubikcentimeter p g eines Ions vom Aequivalentgewicht A enthalten, so ist die Concentration hier also α etc. $= 9650 \,.\, p/A$ zu setzen.

Die Stromstärke in *Amp.* ausgedrückt, wird $\alpha = 96500 \,.\, p/A$ erhalten.

Im *electrostatischen* (C. G. S.) - System ist die Electricitätseinheit $300 \,.\, 10^8$ mal kleiner, als im electromagnetischen, also

$$\alpha = 9650 \,.\, 300 \,.\, 10^8 p/A = 290 \,.\, 10^{12} \,.\, p/A$$

zu nehmen.

Ist der Gehalt in gebräuchlicher Weise nach Grammäquivalenten im Liter gleich μ gegeben, so wird α etc. $= 9{,}65 \,.\, \mu$, bez. $96{,}5 \,.\, \mu$, bez. $290 \,.\, 10^9 \,.\, \mu$.

2) Potentialgefälle, welche, von electromotorischen Kräften im Gebiete von Concentrationsgefällen herrührend, bereits in dem stromlosen Leiter bestehen, sollen nicht mitgerechnet werden.

Die Coefficienten $a, b \ldots\; r, s \ldots$, welche ich wie früher die electrolytischen Beweglichkeiten[1]) der Ionen nennen will, sind nur in verdünnten Lösungen Constanten, im allgemeinen aber sind dieselben erfahrungsmässig zu bestimmende Grössen, die von dem Dissociationsgrade und der electrolytischen Reibung des betreffenden Ions und hierdurch von der Concentration des eigenen und der übrigen Ionen an dem Punkte abhängen.

Wir haben nach obigem, wenn V das Potential bedeutet, an einem Punkte, dessen rechtwinkelige Coordinaten x, y, z seien, die Componenten der Ionengeschwindigkeiten nach den Axen

$$
(2) \quad \begin{cases} \text{für das Kation } A \quad -a\dfrac{\partial V}{\partial x}, \quad -a\dfrac{\partial V}{\partial y}, \quad -a\dfrac{\partial V}{\partial z}; \\[2ex] \text{für das Anion } R \quad +r\dfrac{\partial V}{\partial x}, \quad +r\dfrac{\partial V}{\partial y}, \quad +r\dfrac{\partial V}{\partial z} \end{cases}
$$

und entsprechend für die anderen Ionen mit den Factoren $-b\ldots$ und $+s\ldots$

Das Raumelement $dx\,dy\,dz$ empfängt in der Zeit dt durch die erste Fläche $dy\,dz$ die Menge des Kations A

$$
-a\alpha\frac{\partial V}{\partial x}\,dy\,dz\,.\,dt,
$$

während durch die zweite Fläche austritt:

$$
\left[-a\alpha\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(a\alpha\frac{\partial V}{\partial x}\right).\,dx\right]dy\,dz\,.\,dt.
$$

Der Zuwachs beträgt also

$$
+\frac{\partial}{\partial x}\left(a\alpha\frac{\partial V}{\partial x}\right)dx\,dy\,dz\,.\,dt.
$$

Hierzu die entsprechenden Ausdrücke für die beiden anderen Flächenpaare addirt und die Summe des Zuwachses durch das Volumen $dx\,dy\,dz$ dividirt, erhält man den Zuwachs der Concentration α in der Zeit dt. Also ist

$$
(3\text{a}) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(a\alpha\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(a\alpha\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(a\alpha\frac{\partial V}{\partial z}\right).
$$

1) Gemeint ist hier natürlich die empirisch bestimmte *mittlere* Beweglichkeit aller ortsanwesenden Ionen eines Elementes, nicht diejenige der „dissociirten“ Ionen, die man im allgemeinen nicht kennt. — Zahlenwerthe für Volt, cm, sec finden sich bei F. K., Wied. Ann. **50.** p. 403 ff. 1893 unter U und V. Auch in § 6 dieser Mittheilung. Im electromagnetischen (C. G. S.)-System werden die Zahlen 10^8 mal kleiner, im electrostatischen 300 mal grösser als jene U oder V.

Ebenso für das Kation B, indem man nur a, α durch b, β ersetzt etc. Für die Anionen kehrt das Vorzeichen sich um, also

$$(3\,b)\qquad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(r\varrho\frac{\partial V}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(r\varrho\frac{\partial V}{\partial y}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(r\varrho\frac{\partial V}{\partial z}\right).$$

etc. für die übrigen.

Diese Gleichungen sind in den von Planck für das Zusammenwirken von Diffusion und Electrolyse entwickelten enthalten, nur dass dort die Beweglichkeiten $a \dots r \dots$ als constant angesehen werden.[1])

2. Andere Form der Differentialgleichungen.

Oft ist die folgende Gestalt der Gleichungen bequemer. Derjenige Theil der Componente der Stromdichte nach irgend einer Richtung, welcher von der Wanderung eines Ions herrührt, wird durch das Product aus der Concentration und der Geschwindigkeit des Jons nach jener Richtung gegeben. Nach der Richtung x z. B. rührt von dem Kation A also her die Stromdichte $-\alpha . a\,\partial V/\partial x$, von dem Anion R, wobei das Vorzeichen der Geschwindigkeit umzukehren ist, $-\varrho . r\,\partial V/\partial x$ etc.

Die gesammte Stromdichte i_x nach der Richtung x ist also

$$(4)\qquad i_x = -\frac{\partial V}{\partial x}(a\alpha + b\beta + \dots + r\varrho + s\sigma + \dots)$$

etc., sodass, wie bekannt, das Leitvermögen $\varkappa$ der Lösung dargestellt wird durch

$$(5)\qquad \varkappa = a\alpha + b\beta + \dots + r\varrho + s\sigma + \dots$$

Man hat dann

$$(6)\qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{i_x}{\varkappa} \quad -\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{i_y}{\varkappa} \quad -\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{i_z}{\varkappa}.$$

Nun gilt weiter für stetige Zustände des Stromes und des Leiters merklich genau die Beziehung

$$(7)\qquad \frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z} = 0.$$

Führt man die Beziehungen (6) und (7) in die Gleichungen (3) ein, so erhält man leicht die Form, welche statt der Potentialgefälle die Stromcomponenten und das Leitvermögen enthält. Es wird nämlich

1) Planck, Wied. Ann. **39.** p. 166. 1890.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}i_x\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}i_y\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}i_z\right)$$

$$= -i_x\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}\right) - i_y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}\right) - i_z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}\right) - \frac{a\alpha}{\varkappa}\left(\frac{\partial i_x}{\partial x} + \frac{\partial i_y}{\partial y} + \frac{\partial i_z}{\partial z}\right).$$

Da der zweite Theil $= 0$ ist, so bleibt

$$\text{(8a)} \qquad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -i_x\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}\right) - i_y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}\right) - i_z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{a\alpha}{\varkappa}\right),$$

und entsprechend für $\beta \ldots$ Ferner für die Anionen:

$$\text{(8b)} \qquad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = +i_x\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{r\varrho}{\varkappa}\right) + i_y\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{r\varrho}{\varkappa}\right) + i_z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{r\varrho}{\varkappa}\right) \qquad \text{etc.}$$

3. Die Erhaltung der electrolytischen Neutralität.

Ohne den Beweglichkeiten $a, b \ldots r \ldots$ irgend eine Beschränkung aufzulegen, kann man leicht den Nachweis führen, dass *im Inneren* einer Lösung die Summe $\alpha + \beta + \ldots$ der Kationen derjenigen $\varrho + \sigma + \ldots$ der Anionen stets gleich bleibt, d. h. dass unter allen Umständen

$$\text{(9)} \qquad \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial \beta}{\partial t} + \ldots - \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\partial \sigma}{\partial t} \ldots = 0$$

ist. Dies hervorzuheben ist nicht überflüssig, da man bei einer raschen Betrachtung leicht zu dem Schlusse kommt und auch gekommen ist, dass durch geeignete Aenderungen der Ueberführungsverhältnisse mit der Concentration Ausscheidungen von Ionen, z. B. an der Grenze verdünnter gegen concentrirte Lösungen möglich seien.

Der Beweis des Gegentheiles ergiebt sich aus den Gleichungen (8) unmittelbar. Denn deren Addition bez. Subtraction ergiebt

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial \beta}{\partial t} + \ldots - \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \ldots$$

$$= -i_x\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots}{\varkappa}\right) - \ldots$$

Die folgenden Glieder haben Differentialquotienten desselben Bruches und alle sind Null, weil nach (5)

$$a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots = \varkappa$$

ist.

Freie Ionen können daher unter keinen Umständen im Inneren von Lösungen entwickelt werden, sondern nur an metallisch leitenden Electroden.

3a. Bemerkung über die von electrostatischen Ladungen herrührenden „freien Ionen".

Haben Electrolyte nicht eine Spur von Leitung ohne Zersetzung, so können die statischen Ladungen, z. B. an der Oberfläche, welche den Strom begleiten, sich also nur durch Anhäufung von frei gewordenen Ionen mit deren positiven oder negativen Ladungen bilden. Die Lösung hätte dann im allgemeinen an der Oberfläche, und wenn sie nicht überall das gleiche Leitvermögen besitzt, auch im Inneren, vermöge dieser freien Ionen mit Strom eine andere Beschaffenheit als ohne Strom, und zwar unter Verletzung der electrolytischen Neutralität.

Hierauf wird hier keine Rücksicht genommen.

Wenn freie Ionen in dem genannten Sinne existiren, so liegt allerdings kein Grund vor, dieselben nicht auch an der Electrolyse theilnehmen zu lassen, doch ist nicht zu übersehen, dass dies die Folge haben würde, dass das Ohm'sche Gesetz seine strenge Gültigkeit verliert, da im allgemeinen das Leitvermögen von dem absoluten Werthe des Potentials und von der Stromstärke abhängig werden würde.

Die letztere Frage experimentell zu entscheiden, wäre von grossem Interesse. Indessen erscheint nun auf der anderen Seite die mögliche Menge der „freien Ionen" relativ so geringfügig, dass dieselben unter gewöhnlichen Verhältnissen schon aus diesem Grunde unwahrnehmbar und bedeutungslos bleiben, wie sich leicht überschlagen lässt. Wir hatten (p. 211) die Concentrationen α etc. so gezählt, dass mit der Einheit der Ionenmenge die Electricitätseinheit verbunden ist; die Dichtigkeit der „freien" Ionen, d. h. $\alpha - \varrho$ bei einem einzelnen gelösten Electrolyt, giebt also auch die Volumdichtigkeit der freien Electricität an demselben Orte.

Zur Vereinfachung werde nur Strom nach einer Richtung x angenommen. Nach dem Laplace-Poisson'schen Satze gilt dann in der Lösung

$$\alpha - \varrho = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}.$$

Als Maasssystem ist hier dasjenige zu Grunde zu legen, welches auf den statischen Kräften der Electricität beruht. Man

nehme nun beispielsweise $\partial^2 V / \partial x^2 = 0{,}1$ statischen (C. G. S.)-Pot./cm² an, d. h. gleich 30 Volt/cm². Dies würde dem bereits sehr hoch gegriffenen Zustande entsprechen, dass man z. B. in einem schlechten Leiter ein Potentialgefälle von 30 Volt/cm hätte, und dass dieser Leiter auf einer Strecke von 1 cm in einen anderen von relativ verschwindendem Widerstande, also mit dem Potentialgefälle Null übergeht. Für diesen Fall wäre die Dichtigkeit der freien Ionen innerhalb der Uebergangsstrecke $= 0{,}1/(4\pi) = 0{,}008$, wobei die aus dem electrostatischen Maasssystem entnommene Ioneneinheit zu Grunde liegt. Jene Dichtigkeit verschwindet aber gegen die Dichtigkeit der Lösung selbst sogar in den verdünntesten überhaupt untersuchbaren Lösungen eines Electrolytes. Setzen wir diese Dichtigkeit = 1/100000 „normal", so bedeutet dies in electrostatischem Maasse (p. 211) $\alpha = 290 \,.\, 10^9/100000 = 2900000$. Die „freien Ionen" betragen also von den gewöhnlichen den Bruchtheil $0{,}008/2900000 = 1/(4 \,.\, 10^8)$. Selbst wenn man den Uebergang aus der gut- in die schlechtleitende Lösung auf die Strecke von 1/1000 mm statt von 1 cm zusammengedrängt denkt, so kommt nur der Bruchtheil 1/40000 heraus.

Die ganze Menge freier Ionen in einer Säule vom Querschnitt 1 cm² entspricht in jedem der betrachteten Fälle 0,008 el. stat. (C. G. S.)-Einheiten, oder da 1 gr-Aequiv. $290 \,.\, 10^{12}$ solcher Einheiten enthält, $0{,}008/(290 \,.\, 10^{12}) = 3 \,.\, 10^{-17}$ gr-Aequiv. also z. B. 10^{-15} Gramm Chlor.

Auch die Ionenmengen der Helmholtz'schen Doppelschichten, welche den Sprung des Potentials an der Berührungsstelle verschiedenartiger Electrolyte bewirken, sind, selbst wenn man Contact in Molecularabständen annimmt, so klein, dass sie zur Leitung nicht merklich beitragen.

Die „freien Ionen" werden hiernach die Stromvorgänge nicht in wahrnehmbarem Maasse beeinflussen.

4. **Die Coefficienten** a, $b \ldots r \ldots$, welche in den nach den Coordinatenrichtungen zu nehmenden partiellen Differentialquotienten vorkommen, sind von den Coordinaten nur mittelbar dadurch abhängig, dass sie von den mit dem Ort veränderlichen Concentrationen abhängen. Und zwar ist im

allgemeinen jede Beweglichkeit von sämmtlichen Concentrationen der ortsanwesenden Ionen abhängig.

Z. B. würde man zu setzen haben:

$$a = f(\alpha, \beta \ldots \varrho \ldots)$$

und

$$\frac{\partial a}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial \alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial x} + \ldots + \frac{\partial a}{\partial \varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial x} + \ldots \tag{10}$$

Ist f oder sind die einzelnen Abhängigkeiten $\partial a/\partial \alpha$, $\partial a/\partial \beta \ldots$ für das Bereich der vorkommenden Mischungen erfahrungsmässig bekannt und gilt dasselbe von den übrigen Beweglichkeiten, so erhält man durch Einsetzen dieser Grössen bei dem Differenziren Gleichungen, welche ausser dem Potential V oder der Stromstärke i nur die Concentrationen als Veränderliche enthalten und welche mit den erforderlichen Grenzbedingungen die Aufgabe in gewöhnlicher Weise bestimmen.

Es fehlt aber, um dies bei Lösungsgemischen durchzuführen, bisher das zur Rechnung nothwendige Material. Denn die Abhängigkeit der $a, b \ldots$ von den Concentrationen in Gemischen ist so gut wie unbekannt. Nur bei Lösungen von einzelnen Electrolyten, wo die Hittorf'schen Wanderungszahlen das Material geben, und in verdünnten Gemischen, wenn die Beweglichkeiten als constant angenommen werden dürfen, fällt dieses Hinderniss fort.

5. Verschiebung der Concentrationen in Lösungen eines einzigen Electrolytes.

A und R seien die entgegengesetzten Ionen eines Electrolytes, dessen Concentration, selbstverständlich für A wie für R geltend, an dem Punkte x, y, z der Lösung $= \alpha$ sei. a und b heissen wieder die beiden Beweglichkeiten. Da das Leitvermögen nun jetzt $\varkappa = (a + r)\,\alpha$ ist, so wird die die Gleichungen (8) beherrschende Grösse $a\,\alpha\,/\,\varkappa$

$$\frac{a\,\alpha}{\varkappa} = \frac{a}{a + r} = \mathfrak{n}. \tag{11}$$

Dieser mit $\mathfrak{n}$ bezeichnete Werth stellt also die electrolytische Verschiebung des Ions A im Verhältniss zu der Summe der Verschiebungen beider Ionen dar, d. h. er ist nichts anderes als die Hittorf'sche *Ueberführungszahl* des Ions A in der Verbindung mit R.

Es genügt jetzt, weil nach Gleichung (9) die Concentration für beide Ionen immer gleich bleibt, eine einzige von den Gleichungen (3) oder (8), also

$$(12)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \alpha}{\partial t} = -\,i_x \dfrac{\partial \mathfrak{n}}{\partial x} - i_y \dfrac{\partial \mathfrak{n}}{\partial y} - i_z \dfrac{\partial \mathfrak{n}}{\partial z} \\ \quad\;\; = -\,\dfrac{d\mathfrak{n}}{d\alpha} \cdot \left(i_x \dfrac{\partial \alpha}{\partial x} + i_y \dfrac{\partial \alpha}{\partial y} + i_z \dfrac{\partial \alpha}{\partial z} \right). \end{cases}$$

Für viele Salze ist durch die Bestimmungen von Hittorf und Anderen die Ueberführungszahl $\mathfrak{n}$ des Kations [1]) als Function der Concentration α bekannt und man kann $d\mathfrak{n}/d\alpha$ daraus bilden. Bezeichnen wir

$$(13)\qquad \frac{d\mathfrak{n}}{d\alpha} = \mathfrak{f}(\alpha),$$

so wird also

$$(14)\qquad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\,\mathfrak{f}(\alpha)\left(i_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + i_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} + i_z \frac{\partial \alpha}{\partial z} \right),$$

eine Gleichung, welche ausser Raum, Zeit und Stromstärke bloss die Concentration α enthält und nur noch der Einführung der nothwendigen Grenzbedingungen für den Anfangszustand und die Stromverhältnisse bedarf, um die Aufgabe zu bestimmen.

Man erkennt leicht eine einfache Bedeutung der Gleichung, wenn man statt der Stromcomponenten nach den Axen den Gesammtstrom und seine Richtung an einem Punkte einführt. Die Stromrichtung werde durch N bezeichnet und bilde mit den Axen die Winkel ξ, η, ζ; die Stromdichte in einem senkrecht zu dieser Richtung gelegten Flächenelement sei i, sodass

$$i_x = i\cos\xi \qquad i_y = i\cos\eta \qquad i_z = i\cos\zeta.$$

Ferner bilde die Richtung S der stärksten Concentrationszunahme um den Punkt mit den Axen die Winkel λ, μ, ν und mit der Stromrichtung den Winkel φ, wonach

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = \frac{\partial \alpha}{\partial S}\cos\lambda \qquad \frac{\partial \alpha}{\partial y} = \frac{\partial \alpha}{\partial S}\cos\mu \qquad \frac{\partial \alpha}{\partial z} = \frac{\partial \alpha}{\partial S}\cos\nu$$

und das Concentrationsgefälle nach der Stromrichtung, positiv gerechnet, falls es nach der letzteren wächst,

$$\frac{\partial \alpha}{\partial N} = \frac{\partial \alpha}{\partial S}\cos\varphi.$$

1) Wir beziehen $\mathfrak{n}$ hier auf das Kation; nach dem Gebrauche von Hittorf bezieht man es gewöhnlich auf das Anion.

Es ist also

$$i_x \frac{\partial \alpha}{\partial x} + i_y \frac{\partial \alpha}{\partial y} + i_z \frac{\partial \alpha}{\partial z} = i \frac{\partial \alpha}{\partial S} (\cos\xi \cos\lambda + \cos\eta \cos\mu + \cos\zeta \cos\nu)$$

$$= i \frac{\partial \alpha}{\partial S} \cos\varphi = i \frac{\partial \alpha}{\partial N}.$$

Die Differentialgleichung (14) nimmt jetzt die einfache Form an

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = - i . \mathfrak{f}(\alpha) \frac{\partial \alpha}{\partial N}. \tag{15}$$

Hieraus lässt sich sofort eine den Vorgang übersichtlich darstellende Folgerung ziehen: Die Gleichung bedeutet offenbar, dass der Concentrationszustand der Lösung sich in der Stromrichtung mit einer Geschwindigkeit $+ i . \mathfrak{f}(\alpha)$ vorschiebt.

Wenn $\mathfrak{f}(\alpha) = d\mathfrak{n}/d\alpha$ positiv ist, d. h. wenn die Ueberführungszahl des Kations mit wachsender Concentration zunimmt, so schieben sich die Concentrationszustände in der positiven Stromrichtung fort, in dem häufiger vorkommenden umgekehrten Falle dieser entgegen.

Man sieht die Nothwendigkeit dieser Folgerung auch durch eine directe geometrische Betrachtung ein.

Ist die Ueberführungszahl $\mathfrak{n}$ *von der Concentration unabhängig*, d. h. $d\mathfrak{n}/d\alpha = \mathfrak{f}(\alpha)$ gleich Null, so wird unter allen Umständen $\partial \alpha / \partial t = 0$, d. h. *die Concentration bleibt an jedem Punkte ungeändert.*

Dies trifft für Lösungen mancher Alkalisalze mit einbasischen Säuren, insbesondere bei Kalium und Ammonium nahe zu.[1])

6. Gemische verdünnter Lösungen.

In diesen sieht man die Beweglichkeiten $a, b \dots r \dots$ als constante, durch das betreffende Ion und das Lösungsmittel bestimmte Grössen an.[2]) Dann erhält man aus (3)

---

1) Vgl. F. K., Wied. Ann. **50.** p. 387. 1893.

2) Dieselben betragen bei den Einheiten Volt, Amp., cm, sec für

K	Na	Li	Ag	H	$\frac{1}{2}$Cu	Cl, J	NO_3	$C_2H_3O_2$	OH	$\frac{1}{2}SO_4$
66	45	36	57	320	$53 . 10^{-5}$	69	64	36	182	$72 . 10^{-5}$

Vgl. F. K., Wied. Ann. **50.** p. 408. 1893. — Ueber die Werthe in anderen Maasssystemen vgl. die Anm. zu § 1. p. 211.

$$(16)\begin{cases} \dfrac{\partial \alpha}{\partial t} = +a\left[\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\alpha\dfrac{\partial V}{\partial x}\right) + \dfrac{\partial}{\partial y}\left(\alpha\dfrac{\partial V}{\partial y}\right) + \dfrac{\partial}{\partial z}\left(\alpha\dfrac{\partial V}{\partial z}\right)\right] & \text{etc.} \\ \dfrac{\partial \varrho}{\partial t} = -r\left[\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\varrho\dfrac{\partial V}{\partial x}\right) + \dfrac{\partial}{\partial y}\left(\varrho\dfrac{\partial V}{\partial y}\right) + \dfrac{\partial}{\partial z}\left(\varrho\dfrac{\partial V}{\partial z}\right)\right] & \text{etc.} \end{cases}$$

oder aus (8) die andere Form

$$(17)\begin{cases} \dfrac{\partial \alpha}{\partial t} = -a\left[i_x\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\alpha}{\varkappa}\right) + i_y\dfrac{d}{\partial y}\left(\dfrac{\alpha}{\varkappa}\right) + i_z\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\alpha}{\varkappa}\right)\right] & \text{etc.} \\ \dfrac{\partial \varrho}{\partial t} = +r\left[i_x\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\varrho}{\varkappa}\right) + i_y\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\varrho}{\varkappa}\right) + i_z\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\varrho}{\varkappa}\right)\right] & \text{etc.} \end{cases}$$

Bei der Ausführung der Differentiation rechts wird

$$\varkappa = a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots$$

und

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial x} = a\frac{\partial \alpha}{\partial x} + b\frac{\partial \beta}{\partial x} + \ldots + r\frac{\partial \varrho}{\partial x} + \ldots \qquad \text{etc.}$$

eingesetzt.

Wenn man aus dieser, natürlich nur genähert richtigen Annahme besondere Folgerungen für verdünnte Lösungen zieht, z. B. diejenige des § 7, so gelten dieselben auch nur angenähert. Die Werthe $da/d\alpha$ etc. können und werden in grosser Verdünnung von derselben Grössenordnung sein wie in starken Lösungen. Allein sie kommen in den Gleichungen (3) und (8) und den Resultaten immer mit $\partial\alpha/\partial x$ etc. multiplicirt vor und werden dadurch von kleiner Wirkung.

Wenn $\partial V/\partial x$, welches in den Gleichungen (3) als Factor auftritt, einen sehr grossen Werth hat, dann könnten auch in schwachen Lösungen in gleicher Zeit Concentrationswanderungen von ähnlicher Grösse auftreten wie in den starken. Relativ zu den ganzen Ionenverschiebungen würden sie aber doch immer klein bleiben. Kurz, man denkt sich bei jenen Folgerungen, sowie es auch der Sachlage entspricht, die verdünnten Lösungen von schwachen Strömen durchflossen.

7. Die Concentrationen werden durch einen beliebigen Strom nicht geändert, wenn die (verdünnten) Lösungen überall proportional gemischt sind,

d. h. wenn an je zwei Punkten I und II sich verhält

$$\alpha_1 : \alpha_2 = \beta_1 : \beta_2 = \ldots = \varrho_1 : \varrho_2 = \ldots$$

Denn alsdann ist das Leitvermögen $\varkappa$ an irgend einem Punkte

proportional der dortigen Concentration und $\alpha / x \ldots \varrho / x$ werden constante Grössen, sodass nach Gleichung (17)

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0 \quad \text{etc. und} \quad \frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0 \quad \text{etc.}$$

Als specieller Fall ergiebt sich hieraus, dass in einer hinreichend verdünnten *Lösung eines einzigen Electrolytes*, auch wenn derselbe beliebig ungleichmässig in derselben vertheilt ist, *die Concentrationen durch Ströme niemals geändert werden.*

Es mag übrigens noch darauf hingewiesen werden, dass die Concentration auch in einem allgemeineren Falle, welcher denjenigen der proportionalen verdünnten Lösungen in sich begreift, gewahrt bleibt. Sind die Beweglichkeiten $a, b \ldots r \ldots$ variabel, so genügt es, damit $\partial a / \partial t$ etc. gleich Null werden, nach Gleichung (8), dass $a \alpha / x$, $b \beta / x \ldots r \varrho / x \ldots$ constant sind. Das ist nun, wenn $\alpha, \beta \ldots \varrho \ldots$ einander proportional sind, nicht nur bei constanten $a, b \ldots r \ldots$ der Fall, sondern es reicht aus, wenn diese Coefficienten einander proportional bleiben, d. h. *wenn die Hittorf'schen Ueberführungsverhältnisse von der Concentration unabhängig sind.* Der Fall kommt auch in stärkeren Lösungen und wahrscheinlich auch Gemischen nicht selten angenähert vor, z. B. bei Alkalisalzen.

Die Electroden werden so entfernt vorausgesetzt, dass nicht von ihnen aus Aenderungen bis an die betrachtete Stelle vordringen.

8. Die beharrliche Function $\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} + \ldots + \frac{\varrho}{r} + \ldots$ für jeden Punkt einer verdünnten Lösung.

Aus den Gleichungen (10) oder (11) folgt noch die folgende einfache Beziehung, welche die zu bestimmende Zahl von Aenderungen der Concentrationen immer um Eins vermindert.

Dividirt man nämlich etwa die Gleichungen (17) folgeweise durch $a, \ldots r, \ldots$ und addirt sie alsdann, so kommen rechts lauter Glieder von der Form

$$i_x \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\alpha + \beta + \ldots - \varrho - \sigma - \ldots}{x} \right) \text{etc.}$$

vor. Nach (1) und (9) aber ist die Summe im Zähler immer gleich Null.

Demnach wird

$$\frac{1}{a}\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{1}{b}\frac{\partial \beta}{\partial t} + \dots + \frac{1}{r}\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \dots = 0 \tag{18}$$

oder

$$\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} + \dots + \frac{\varrho}{r} + \dots = \text{const.}, \tag{19}$$

d. h. von der Zeit unabhängig. Diese Summe möge *beharrliche Function* heissen. Wenn an irgend einem Punkte zu Anfang die Concentrationen α_0, $\beta_0 \dots \varrho_0 \dots$ bestehen und in einem beliebigen späteren Augenblicke α, $\beta \dots \varrho \dots$, so ist also stets

$$\frac{\alpha - \alpha_0}{a} + \frac{\beta - \beta_0}{b} + \dots + \frac{\varrho - \varrho_0}{r} = 0. \tag{19a}$$

Wird z. B. bei einem electrolytischen Process im Laufe der Zeit ein Electrolyt A,R, welcher an einem Punkte der Lösung die Concentration α besass, daselbst durch einen anderen B,S von der Concentration β ersetzt oder umgekehrt, so muss sein

$$\frac{\alpha}{a} + \frac{\alpha}{r} = \frac{\beta}{b} + \frac{\beta}{s} \quad \text{oder} \quad \alpha : \beta = \frac{a\,r}{a + r} : \frac{b\,s}{b + s}.$$

Ist z. B.

$A,R = K,Cl$ $(a = 66,\ r = 69)$ und $B,S = H,NO_3$ $(b = 320,\ s = 64)$,

so stehen die sich ersetzenden Concentrationen im Verhältniss

$$\alpha_{KCl} : \beta_{HNO_3} = \frac{66 \,.\, 69}{66 + 69} : \frac{320 \,.\, 64}{320 + 64} = 33{,}7 : 53{,}3 = 1 : 1{,}58.$$

Dies ist das Verhältniss der Aequivalent-Concentrationen in der Volumeinheit; die Massen-Concentrationen verhalten sich wie $(33{,}7 \,.\, 74{,}6) : (53{,}3 \,.\, 63)$. Welche Zwischenzustände an dem Punkte geherrscht hatten, ist für den Endzustand gleichgültig.

Waren in den beiden verglichenen Augenblicken diese Electrolyte in den Concentrationen α_0, β_0 und α_1, β_1 gemischt vorhanden, so muss stets sein

$$\alpha_0\left(\frac{1}{66} + \frac{1}{69}\right) + \beta_0\left(\frac{1}{320} + \frac{1}{64}\right) = \alpha_1\left(\frac{1}{66} + \frac{1}{69}\right) + \beta_1\left(\frac{1}{320} + \frac{1}{64}\right).$$

Bei Salzen sind die Beweglichkeiten oft paarweise nahe gleich; dann bleibt die Summe der Aequivalent-Concentrationen also an jedem Punkte nahe ungeändert. Dasselbe gilt für gemischte starke Säuren. Vgl. auch § 12.

Die Gleichung (19) und die Erhaltung der Neutralität (1.9) lässt also die Anzahl der zu untersuchenden Ionen immer um zwei kleiner erscheinen als die wirklich vorhandene.

Es ist zu beachten, dass, wie die Differentialgleichungen (3) oder (8), so auch die eben gezogene Folgerung unabhängig ist von Aenderungen, welche während des Versuches in anderen Querschnitten vorgenommen werden. Man darf also an anderen Stellen die Concentrationen beliebig ändern; es können auch Wirkungen von den Electroden ausgehen, welche sich durch den Strom in unseren Querschnitt fortpflanzen, der Satz (19) behält seine Gültigkeit. Die obige Summe lässt sich durch Electrolyse überhaupt nicht verändern.

9. Parallel geschichtete Lösungen mit linearen Strömen.

Für die theoretische Betrachtung wie für das Experiment ist die Anwendung von Lösungen in Cylinderform am einfachsten. Der Cylinder werde nach seiner Axenrichtung x von der überall gleichen Stromdichte i durchflossen; zeitliche Constanz von i kann zur Bequemlichkeit angenommen werden, ist aber nicht von Bedeutung, weil in dem Endergebniss stets das Zeitintegral $\int i\, d\, t$ des Stromes auftritt.

Die Concentrationen $\alpha, \beta \ldots \varrho, \sigma \ldots$ der Ionen sollen in jedem Querschnitt constant, im übrigen beliebig wechselnd und für den Anfangszustand gegeben sein.

Hierzu möge folgendes ein für allemal vorausgeschickt werden. Damit dieser gegebene Anfangszustand als Grenzbedingung genügt, um die Erscheinung über einen beliebig langen Zeitraum verfolgen zu können, müsste die gegebene Strecke unbegrenzt sein und die Electroden müssten ausserhalb der Strecke liegen. Der Zustand einer abgegrenzt gegebenen Strecke kann nur eine beschränkte Zeit hindurch und zwar in einem allmählich immer kürzer werdenden Stücke verfolgt werden.

Eine andere Formulirung der Grenzbedingungen könnte z. B. darin bestehen, dass man die Endquerschnitte der gegebenen endlichen Strecke auf bekannter Concentration erhält. Vorgänge an den Electroden aber wird man leider schwerlich unter die Grenzbedingungen aufnehmen können.

In den Differentialgleichungen kommt jetzt nur die eine Coordinate x vor. Dieselben werden nach (8a) und (8b)

$$(20)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \alpha}{\partial t} = -i\,\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{a\,\alpha}{\varkappa}\right) & \dfrac{\partial \beta}{\partial t} = -i\,\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{b\,\beta}{\varkappa}\right) \quad \text{etc.} \\ \dfrac{\partial \varrho}{\partial t} = +i\,\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{r\,\varrho}{\varkappa}\right) & \dfrac{\partial \sigma}{\partial t} = +i\,\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{s\,\sigma}{\varkappa}\right) \quad \text{etc.} \end{cases}$$

Ueber die bis jetzt unbekannte Veränderlichkeit der Beweglichkeiten $a, b \ldots r, s \ldots$ mit den Concentrationen in Gemischen concentrirterer Lösungen vgl. p. 221.

Wir beschränken uns zunächst auf einfache Lösungen und Gemische verdünnter Lösungen.

10. Ein einzelner Electrolyt in Parallelschichten-Vertheilung.

Der vorliegende Fall lässt sich einfach allgemein erledigen.

Es sei gegeben eine cylindrische Lösung, deren Anfangsconcentration α_0 für $t = 0$ über die ganze Länge bekannt sei und dargestellt werde durch

$$(21)\qquad \alpha_0 = f(x).$$

Ein Strom von der Dichte i durchfliesse dieselbe, in jedem Querschnitt gleichzeitig von gleicher Stärke; zeitlich aber kann i variiren.

Für diesen Fall gilt nach Gleichung (14) die Differentialgleichung

$$(22)\qquad \frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\,\mathfrak{f}(\alpha)\,.\,i\,\frac{\partial \alpha}{\partial x},$$

wo $\mathfrak{f}(\alpha) = d\mathfrak{n}/d\alpha$ die Aenderung der Ueberführungszahl $\mathfrak{n}$ des Kations mit der Concentration der Lösung bezeichnet.

Die Gleichung wird, wenn F eine willkürliche Function vorstellt, integrirt durch den Ausdruck

$$(23)\qquad \alpha = F\left(x - \mathfrak{f}(\alpha)\,.\int_0^t i\,d\,t\right).$$

Denn dieser Ausdruck liefert durch Differenziren

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = F'.\left[-\,i\,\mathfrak{f}(\alpha) - \mathfrak{f}'(\alpha)\,\frac{\partial \alpha}{\partial t}\int i\,d\,t\right]$$

und

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = F'.\left[1 - \mathfrak{f}'(\alpha)\,.\,\frac{\partial \alpha}{\partial x}\int i\,d\,t\right].$$

Multiplicirt man die obere Gleichung mit $\partial\alpha/\partial x$, die untere mit $\partial\alpha/\partial t$ und subtrahirt, so kommt

$$0 = F'.\left[i\mathfrak{f}(\alpha)\frac{\partial\alpha}{\partial x} + \frac{\partial\alpha}{\partial t}\right] \quad \text{oder} \quad \frac{\partial\alpha}{\partial t} = -i\mathfrak{f}(\alpha)\frac{\partial\alpha}{\partial x},$$

d. h. der Differentialgleichung ist genügt.

Die Form der willkürlichen Function F ergiebt sich aus der Forderung, dass für $t = 0$ $\alpha = f(x)$ sein soll, einfach $F = f$. Die erschöpfende Lösung der Aufgabe also ist gegeben durch

$$(24) \qquad \alpha = f\left(x - \mathfrak{f}(\alpha) . \int_0^t i\,d\,t\right) \cdot$$

Ist der Strom constant, so wird

$$(24\text{a}) \qquad \alpha = f(x - \mathfrak{f}(\alpha) . i\,t).$$

Es verschiebt sich hiernach, wie auch der Anblick der Differentialgleichung selbst zeigt, in jedem Augenblick der Concentrationszustand α *an einem Punkte mit der Geschwindigkeit* $i . \mathfrak{f}(\alpha)$ *in der Stromrichtung*, und zwar in der positiven Richtung, wenn $\mathfrak{f}(\alpha)$ positiv ist, d. h. wenn die Ueberführungszahl des Kations mit zunehmender Concentration wächst, und umgekehrt.

Bei vielen Electrolyten ändert sich die Ueberführungszahl $\mathfrak{n}$ näherungsweise *linear* mit der Concentration; $\mathfrak{n} = p + q\,\alpha$, wo p und q constant sind. Dann ist also

$$(25) \qquad \mathfrak{f}(\alpha) = d\,\mathfrak{n}/d\,\alpha = q$$

und Gleichung (24a) wird

$$(26) \qquad \alpha = f(x - q \int i\,d\,t).$$

Alle Concentrationen verschieben sich in diesem Falle mit der gleichen Geschwindigkeit $q\,i$.

$CuSO_4$ als Beispiel. Die Ueberführungszahl $\mathfrak{n}$ des Kupfers nimmt mit zunehmender Stärke der Lösung ab; nach Beobachtungen von Hittorf und Kirmis übereinstimmend ist $d\,\mathfrak{n}/d\,\mu = -0{,}047$ etwa, wenn μ die Concentration in Grammäquivalenten im Liter bezeichnet.[1]) Da nun nach p. 211 Anm. 1) bei Zugrundelegung von Ampere, Volt, sec und für Volumen und Länge cm, $\alpha = 96{,}5 . \mu$, so ist

$$\frac{d\,\mathfrak{n}}{d\,\alpha} = \frac{d\,\mathfrak{n}}{d\,\mu}\,\frac{d\,\mu}{d\,\alpha} = -\frac{0{,}047}{96{,}5} = 0{,}00049.$$

1) Vgl. F. K., Wied. Ann. **50.** p. 387. 1893; $\mathfrak{n}$ bezieht sich an der citirten Stelle auf das Anion, man hat also $1 - \mathfrak{n}$ daselbst für das hier gemeinte $\mathfrak{n}$ zu nehmen.

Ein Strom von der Dichte i Amp./cm² verschiebt also die Concentrationen entgegen der Stromrichtung mit der Geschwindigkeit $0{,}00049 \,.\, i$ cm/sec $= 1{,}8 \,.\, i$ cm/stunde.

Aehnlich verhält sich *Zinksulfat*. Für den Dauergebrauch von Kupfer-Zinkelementen erscheinen diese Vorgänge unzuträglich.

Silbernitrat dagegen verschiebt sich, weil $\mathfrak{n}_{Ag}$ mit wachsendem Gehalt der Lösung zunimmt, *in* der Stromrichtung, und zwar um $1{,}1 \,.\, i$ cm/stunde.

Jodcadmium hat ein grosses, aber mit der Concentration sehr veränderliches $d\mathfrak{n}/d\alpha$. Die Geschwindigkeit der Verschiebung würde nach den Bestimmungen von Hittorf und Lenz für eine „Normallösung" etwa $8.i$ cm/stunde, für grössere Verdünnungen bei derselben Stromstärke noch viel mehr betragen.

Sollte der (bei Säuren in den Beobachtungen wohl ausgesprochene, jedoch nicht verbürgte) Fall wirklich vorkommen, dass $d\mathfrak{n}/d\alpha$ ein Maximum für ein bestimmtes α besässe, so würde der eigenthümliche Zustand eintreten, dass diese Concentration ruhig liegen bliebe, während die umliegenden je nach der Stromrichtung sich von ihr entfernten oder sich ihr näherten.

11. Verdünnte Lösungen in parallelen Schichten.

Wie in § 6 werden die Beweglichkeiten $a, b \ldots r \ldots$ als Constanten angesehen, treten in den Gleichungen (20) vor das Differentialzeichen und man erhält allgemein

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\, i\, a \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\alpha}{\varkappa}\right) \quad \text{oder} \quad = \frac{i\,a}{\varkappa^2}\left(\alpha \frac{\partial \varkappa}{\partial x} - \varkappa \frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)$$

und so die übrigen Gleichungen.

Setzt man nach Gleichung (5)

$$\varkappa = a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots$$

ein, so entsteht

$$(27)\begin{cases} \dfrac{\partial \alpha}{\partial t} = i \dfrac{a}{(a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots)^2}\Big[\alpha\left(a\dfrac{\partial \alpha}{\partial x} + b\dfrac{\partial \beta}{\partial x} + \ldots + r\dfrac{\partial \varrho}{\partial x} + \ldots\right) \\ \qquad\qquad - \dfrac{\partial \alpha}{\partial x}(a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots)\Big] \\ \text{etc.} \\ \dfrac{\partial \varrho}{\partial t} = i \dfrac{r}{(a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots)^2}\Big[-\varrho\left(a\dfrac{\partial \alpha}{\partial x} + b\dfrac{\partial \beta}{\partial x} + \ldots + r\dfrac{\partial \varrho}{\partial x} + \ldots\right) \\ \qquad\qquad + \dfrac{\partial \varrho}{\partial x}(a\alpha + b\beta + \ldots + r\varrho + \ldots)\Big] \\ \text{etc.} \end{cases}$$

In der grossen Klammer darf man bei $\partial\alpha/\partial t$ die Glieder $a\,\partial\alpha/\partial x$ und $a\,\alpha$, bei $\partial\varrho/\partial t$ die Grössen $r\,\partial\varrho/\partial x$ und $r\,\varrho$ etc. auch weglassen, da sie sich aufheben.

Nach Gleichung (9) besteht immer die Beziehung

$$\alpha + \beta + \ldots = \varrho + \sigma + \ldots,$$

mittels deren eine der Variabelen durch die übrigen ersetzt werden kann. Ferner kann man von dem bereits abgeleiteten, für jeden bestimmten Querschnitt geltenden Integral (Gleichung (19) Gebrauch machen:

$$\frac{\alpha}{a} + \frac{\beta}{b} + \ldots + \frac{\varrho}{r} + \ldots = \frac{\alpha_0}{a} + \frac{\beta_0}{b} + \ldots + \frac{\varrho_0}{r} + \ldots$$

12. Gemischte Electrolyte mit gemeinsamem Ion des einen Geschlechtes in parallelen Schichten.

Die Ionenarten A, B, $C \ldots$ und R seien zusammen vorhanden, wobei die ersteren durch das letztere electrolytisch neutralisirt werden, d. h.

$$\varrho = \alpha + \beta + \gamma + \ldots \tag{28}$$

Wir behandeln wie früher A, $B \ldots$ als Kationen, R als Anion. Sind umgekehrt Salze von gemeinsamem Metall und verschiedenen Säuren gemischt, so vertausche man die Bedeutung der Buchstaben und kehre die Vorzeichen um.

α, $\beta \ldots$ können jetzt als die Concentrationen der einzelnen Electrolyte aufgefasst werden.

Die Gleichungen (14) bekommen die Form

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= i\,\frac{a}{[(a+r)\,\alpha + (b+r)\,\beta + (c+r)\,\gamma \ldots]^2}\Big[(b+r)\Big(\alpha\frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta\frac{\partial \alpha}{\partial x}\Big) \\ &\qquad + (c+r)\Big(\alpha\frac{\partial \gamma}{\partial x} - \gamma\frac{\partial \alpha}{\partial x}\Big)\ldots\Big] \\ &\text{oder auch} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= i\,\frac{a\,\alpha^2}{[(a+r)\,\alpha + (b+r)\,\beta + \ldots]^2}\Big[(b+r)\frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\beta}{\alpha}\Big) \\ &\qquad + (c+r)\frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\gamma}{\alpha}\Big) + \ldots\Big]. \end{aligned}\right. \tag{29}$$

Hieraus leitet sich, wie früher Gleichung (18), ab

$$\frac{a+r}{a}\,\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{b+r}{b}\,\frac{\partial \beta}{\partial t} + \ldots = 0, \tag{30}$$

d. h. es gilt für einen bestimmten Querschnitt als *beharrliche Function* (von Gl. (19) nur durch den Factor r verschieden)

$$\text{(30a)} \qquad \frac{a+r}{a}\alpha + \frac{b+r}{b}\beta + \ldots = \text{const.}$$

In die gewöhnliche Sprache der Electrolyse wird dieser Satz durch die Erwägung umgeformt, dass $a/(a+r)$, $b/(b+r) \ldots$ die Hittorf'schen Ueberführungszahlen $\mathfrak{n}_A$, $\mathfrak{n}_B \ldots$ der nicht gemeinsamen Ionen in den einzelnen Electrolyten vorstellen, sodass man auch schreiben kann

$$\text{(31)} \quad \frac{1}{\mathfrak{n}_A}\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{1}{\mathfrak{n}_B}\frac{\partial \beta}{\partial t} + \ldots = 0, \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha}{\mathfrak{n}_A} + \frac{\beta}{\mathfrak{n}_B} + \ldots = \text{const.}$$

Dieser Satz ist übrigens nicht von geometrischen Verhältnissen abhängig, sondern gilt nach (19) allgemein.

Es sei etwa NaCl in Wasser gelöst und an anderen Orten NaOH oder HCl. Das Alkali oder die Säure könnten hierbei auch durch die Electrolyse an den Electroden gebildet worden sein.

Durch Electrolyse gelange einer der letzteren Körper an einen Ort, an welchem ursprünglich nur NaCl vorhanden war. Die dann noch vorhandene Menge NaCl muss kleiner sein, als die ursprüngliche. Zur Rechnung kommen die Ueberführungszahlen in Betracht (l. c.):

$$\frac{45}{45+69} = 0{,}39 \text{ für } \frac{\text{Na}}{\text{NaCl}}, \qquad \frac{320}{320+69} = 0{,}82 \text{ für } \frac{\text{H}}{\text{HCl}};$$

$$\frac{69}{45+69} = 0{,}61 \text{ für } \frac{\text{Cl}}{\text{NaCl}}, \qquad \frac{182}{45+182} = 0{,}80 \text{ für } \frac{\text{OH}}{\text{NaOH}}.$$

Sind m Aequiv. NaCl durch m_1 Aequiv. HCl ersetzt worden, so muss also sein

$$\frac{m}{0{,}39} = \frac{m_1}{0{,}82} \quad \text{oder} \quad \frac{m_1}{m} = \frac{0{,}82}{0{,}39} = 2{,}2\,;$$

bei dem Ersatze von m NaCl durch m_2 NaOH

$$\frac{m}{0{,}61} = \frac{m_2}{0{,}80} \quad \text{oder} \quad \frac{m_2}{m} = \frac{0{,}80}{0{,}61} = 1{,}3.$$

Dieselben Zahlen gelten, wenn die Säure oder das Alkali durch das Salz verdrängt wird.

Kalium anstatt Natrium in den vorigen Beispielen giebt die Verhältnisse 1,8 und 1,6. Mengen von KCl und NaCl, die sich gegenseitig electrolytisch ersetzen, stehen im Verhältniss 0,49 : 0,39 = 1,26, nach Aequivalenten gemessen, oder 1,26 . 74,6/58,5 = 1,60, nach Massen gemessen etc.

13. Zwei verdünnte Electrolyte mit einem gemeinsamen Ion in Parallel-Schichtenvertheilung.

Dieser Fall bietet wegen seiner häufigen Anwendung das meiste Interesse; zugleich auch dadurch, dass die ihn bestimmenden Differentialgleichungen nach einem, von Hrn. Fuchs mir freundlichst mitgetheilten Verfahren sich *allgemein integriren lassen.*

R sei das gemeinsame Ion, A und B die verschiedenen Ionen von den Concentrationen α und β. Für die Zeit $t = 0$ seien diese mit α_0 und β_0 bezeichnet und als Functionen der Abscisse x gegeben.

Die vollständigen Gleichungen werden nach Gl. (29)

$$(32)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= i\,\frac{a(b+r)}{[(a+r)\alpha + (b+r)\beta]^2}\left(\alpha\frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right) \\ \frac{\partial \beta}{\partial t} &= i\,\frac{b(a+r)}{[(a+r)\alpha + (b+r)\beta]^2}\left(\beta\frac{\partial \alpha}{\partial x} - \alpha\frac{\partial \beta}{\partial x}\right) \end{aligned}\right.$$

Zur Abkürzung bezeichnen wir

$$(33)\qquad a + r = \mathfrak{a}, \quad b + r = \mathfrak{b}; \quad i a(b + r) = \mathfrak{p}, \quad i b(a + r) = \mathfrak{q}$$

und erhalten

$$(32\text{a})\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= \frac{\mathfrak{p}}{(\mathfrak{a}\alpha + \mathfrak{b}\beta)^2}\left(\alpha\frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right) \\ \frac{\partial \beta}{\partial t} &= \frac{\mathfrak{q}}{(\mathfrak{a}\alpha + \mathfrak{b}\beta)^2}\left(\beta\frac{\partial \alpha}{\partial x} - \alpha\frac{\partial \beta}{\partial x}\right). \end{aligned}\right.$$

Aus den Gleichungen folgt, entsprechend Gleichung (30)

$$\mathfrak{q}\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathfrak{p}\frac{\partial \beta}{\partial t} = 0,$$

also ist $\mathfrak{q}\alpha + \mathfrak{p}\beta$ von t unabhängig und werde bezeichnet:

$$(34)\qquad \mathfrak{q}\alpha + \mathfrak{p}\beta = \mathfrak{q}\alpha_0 + \mathfrak{p}\beta_0 = \varphi(x).$$

Multiplicirt man die Gleichungen (32) mit $\mathfrak{a}$ bez. $\mathfrak{b}$ und addirt, so entsteht

$$(35)\qquad \mathfrak{a}\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \mathfrak{b}\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\mathfrak{a}\mathfrak{p} - \mathfrak{b}\mathfrak{q}}{(\mathfrak{a}\alpha + \mathfrak{b}\beta)^2}\left(\alpha\frac{\partial \beta}{\partial x} - \beta\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right).$$

Führt man nun die neue Variabele η ein

$$(36)\qquad \eta = \frac{\varphi(x)}{\varkappa} = \frac{\mathfrak{q}\alpha + \mathfrak{p}\beta}{\mathfrak{a}\alpha + \mathfrak{b}\beta},$$

so sieht man, dass die rechte Seite von Gl. (35) $= \partial \eta / \partial x$ die linke $= -\varphi(x)(1/\eta^2)\partial \eta / \partial t$ wird, sodass die Gleichung entsteht

$$\varphi(x)\frac{\partial \eta}{\partial t} + \eta^2 \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0. \tag{37}$$

Bezeichnet man

$$\int \varphi(x)\, dx = \psi(x), \tag{38}$$

so wird die Gleichung (37) integrirt durch den Ausdruck

$$-\psi(x) + \eta^2 t = F(\eta), \tag{39}$$

wo F die willkürliche Function bedeutet. Denn durch Differenziren von (39) erhält man

$$\text{nach } x \quad -\varphi(x) + 2\,\eta\, t \frac{\partial \eta}{\partial x} = F'(\eta) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x},$$

$$\text{nach } t \quad \eta^2 + 2\,\eta\, t \frac{\partial \eta}{\partial t} = F'(\eta) \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t},$$

und hieraus durch Elimination von $F'(\eta)$ die Gleichung (37).

Die willkürliche Function F wird durch die für $t = 0$ geltenden Concentrationen α_0, β_0, die ja als Functionen von x gegeben sein sollen, folgendermaassen bestimmt. Zur Zeit $t = 0$ ist nach Gleichung (39)

$$-\psi(x) = F(\eta_0), \tag{39a}$$

man erhält also die Form von F, wenn man hierin x durch η_0 ausdrückt. Dies geschieht mittels des nach Gleichung (36) geltenden Ausdruckes

$$\eta_0 = \frac{\mathfrak{q}\,\alpha_0 + \mathfrak{p}\,\beta_0}{\mathfrak{a}\,\alpha_0 + \mathfrak{b}\,\beta_0}, \tag{40}$$

in welchem man α_0 und β_0 aus den Anfangsbedingungen durch x ersetzt, worauf man aus dieser Gleichung x als Function von η_0 bestimmt und so in $-\psi(x)$ (Gleichung 39a) einsetzt.

Nach dieser Ermittelung der Form von F führt man $F(\eta)$ in (39) ein und bestimmt daraus η als Function von x und t. α und β finden sich endlich aus (34) und (36), wenn man noch die Determinante

$$\mathfrak{a}\,\mathfrak{p} - \mathfrak{b}\,\mathfrak{q} = \Delta \tag{41}$$

abkürzt,

$$\alpha = \frac{\varphi(x)}{\Delta}\left(\frac{\mathfrak{p}}{\eta} - \mathfrak{b}\right), \qquad \beta = \frac{\varphi(x)}{\Delta}\left(-\frac{\mathfrak{q}}{\eta} + \mathfrak{a}\right), \tag{42}$$

womit die Aufgabe vollständig gelöst ist.

Wiedereinführung der Ausgangsbezeichnungen mittels (33) und (34) giebt z. B. für α

$$\alpha = \frac{b(a+r)\alpha_0 + a(b+r)\beta_0}{(a-b)(a+r)}\left(\frac{i\,a}{\eta} - 1\right).$$

14. Beispiel.

Die Anwendung auf bestimmte Fälle kommt meistens auf Rechnungen hinaus, die nur mit Näherungsverfahren durchgeführt werden können. Geschlossen durchzurechnen ist aber z. B. der folgende Fall.

Die Anfangsmischung der Flüssigkeit habe ein constantes Leitvermögen $\varkappa_0$. Dann ist also nach Gleichung (5)

$$(a+r)\,\alpha_0 + (b+r)\,\beta_0 = \varkappa_0 \quad \text{oder}$$

$$\mathfrak{a}\,\alpha_0 + \mathfrak{b}\,\beta_0 = \varkappa_0 \quad \text{oder} \quad \beta_0 = \frac{\varkappa_0 - \mathfrak{a}\,\alpha_0}{\mathfrak{b}}. \tag{43}$$

Man findet leicht aus Gleichung (34), (41), (43) und (38)

$$\varphi(x) = \frac{1}{\mathfrak{b}}(\mathfrak{p}\,\varkappa_0 - \varDelta\,.\,\alpha_0) \quad \text{und} \quad \psi(x) = \frac{1}{\mathfrak{b}}(\mathfrak{p}\,\varkappa_0\,.\,x - \varDelta\,.\int\alpha_0\,d\,x) \tag{44}$$

und ferner (40)

$$\eta_0 = \frac{\varphi(x)}{\varkappa_0} = \frac{1}{\mathfrak{b}}\left(\mathfrak{p} - \frac{\varDelta\,.\,\alpha_0}{\varkappa_0}\right). \tag{45}$$

Um einen einfachen Fall ganz durchzuführen, sei die Anfangsconcentration α_0 linear von x abhängig und durch geeignete Wahl des Nullpunktes von x gegeben als

$$\alpha_0 = m\,x \quad \text{also} \quad \beta_0 = \frac{1}{\mathfrak{b}}(\varkappa_0 - \mathfrak{a}\,m\,x).$$

Es wird hierdurch nach Gleichung (44)

$$\varphi(x) = \frac{1}{\mathfrak{b}}(\mathfrak{p}\,\varkappa_0 - \varDelta\,.\,m\,x) \quad \text{und} \quad \psi(x) = \frac{1}{\mathfrak{b}}\left(\mathfrak{p}\,\varkappa_0\,x - \frac{1}{2}\,\varDelta\,.\,m\,x^2\right).$$

Aus Gleichung (45)

$$\eta_0 = \frac{1}{\mathfrak{b}}\left(\mathfrak{p} - \frac{\varDelta\;m\,x}{\varkappa_0}\right)$$

findet sich

$$x = \frac{\varkappa_0}{\varDelta\,.\,m}(\mathfrak{p} - \mathfrak{b}\,\eta_0).$$

Dieser Werth ist, um die Form von F zu bestimmen, in $\psi(x)$ einzusetzen, wodurch man nach Gleichung (39 a) erhält:

$$F(\eta_0) = -\,\psi(x) = \frac{\varkappa_0^2}{2\,\mathfrak{b}\,\varDelta\,.\,m}(\mathfrak{b}^2\,\eta_0^2 - \mathfrak{p}^2).$$

Aus der Gleichung (39) $F(\eta) = -\psi(x) + \eta^2 t$ entsteht also:

$$\frac{\varkappa_0^2}{2\,\mathfrak{b}\,\varDelta\,.\,m}(\mathfrak{b}^2\eta^2 - \mathfrak{p}^2) = -\frac{1}{\mathfrak{b}}\left(\mathfrak{p}\,\varkappa_0\,x - \frac{1}{2}\,\varDelta\,.\,m\,x^2\right) + \eta^2 t.$$

woraus endlich

$$\eta = \frac{\mathfrak{p}\,\varkappa_0 - \varDelta\,.\,m\,x}{\sqrt{\mathfrak{b}^2\varkappa_0^2 - 2\,\mathfrak{b}\,\varDelta\,.\,m\,t}}.$$

Die Concentration α im Querschnitt x zur Zeit t wird schliesslich nach Gleichung (42) gefunden

$$\alpha = \frac{\mathfrak{p}\,\varkappa_0 - \varDelta\,.\,m\,x}{\mathfrak{b}\,.\,\varDelta}\left(\mathfrak{p}\,\frac{\sqrt{\mathfrak{b}^2\varkappa_0^2 - 2\,\varDelta\,.\,m\,t}}{\mathfrak{p}\,\varkappa_0 - \varDelta\,.\,m\,x} - \mathfrak{b}\right),$$

wofür man mit Rücksicht auf $\alpha_0 = m\,x$ auch schreiben kann

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\mathfrak{p}}{\varDelta}\left(\varkappa_0 - \sqrt{\varkappa_0^2 - 2\,\frac{\varDelta}{\mathfrak{b}}\,m\,t}\right).$$

Entsprechend findet sich

$$\beta = \beta_0 + \frac{\mathfrak{q}}{\varDelta}\left(\varkappa_0 - \sqrt{\varkappa_0^2 - 2\,\frac{\varDelta}{\mathfrak{b}}\,m\,t}\right).$$

Das Leitvermögen $\varkappa = \mathfrak{a}\,\alpha + \mathfrak{b}\,\beta$ im Querschnitt x zur Zeit t berechnet sich hieraus oder im Anschluss an (36)

$$\varkappa = \sqrt{\varkappa_0^2 - 2\,\frac{\varDelta}{\mathfrak{b}}\,m\,t}.$$

Dasselbe ist also von x unabhängig, d. h. es bleibt über die ganze Länge constant; es nimmt aber, ein positives m vorausgesetzt, mit der Zeit, je nachdem $\varDelta$ positiv oder negativ, d. h. je nachdem $\mathfrak{a}\,\mathfrak{p}$ oder $\mathfrak{b}\,\mathfrak{q}$ grösser ist, ab oder zu.

Auch $\alpha - \alpha_0$ und $\beta - \beta_0$ sind von x unabhängig, also schieben sich die beiden Concentrationszustände α und β der miteinander gemischten Lösungen jeder mit überall gleicher Geschwindigkeit fort, welche, wie man leicht sieht, für α $\mathfrak{p}/(\mathfrak{b}\,\varkappa) = i\,a/\varkappa$, für β $\mathfrak{q}/(\mathfrak{a}\,\varkappa) = i\,b/\varkappa$ beträgt. Die zweiten Ausdrücke entstehen, wenn man $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{q}$ nach (33) wieder durch die ursprünglichen Grössen ersetzt. Die Geschwindigkeiten sind also nicht constant, sondern dem jeweiligen Leitvermögen $\varkappa$ umgekehrt proportional.

15. Zwei verdünnte Electrolyte mit einem gemeinsamen Bestandtheil, wenn die anderen beiden von gleicher Beweglichkeit sind.

Dieser Fall würde gegeben sein, wenn etwa ein Ammonium- und ein Kaliumsalz derselben Säure, oder ein Chlorid und Jodid desselben Metalles oder auch Chlor- und Jodwasserstoff miteinander gelöst sind. Obwohl ein specieller Fall des vorigen, verlangen seine Differentialgleichungen eine andere Behandlung, denn es ist $\mathfrak{a} = \mathfrak{b}$, $\mathfrak{p} = \mathfrak{q}$, also die Determinante $\mathfrak{a}\mathfrak{p} - \mathfrak{b}\mathfrak{q}$, welche im Nenner auftritt, $= 0$.

Die Gleichungen (32a) werden jetzt

$$(46)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \alpha}{\partial t} = \dfrac{\mathfrak{p}}{\mathfrak{a}^2} \dfrac{1}{(\alpha+\beta)^2}\left(\alpha \dfrac{\partial \beta}{\partial x} - \beta \dfrac{\partial \alpha}{\partial x}\right) \\ \dfrac{\partial \beta}{\partial t} = \dfrac{\mathfrak{p}}{\mathfrak{a}^2} \dfrac{1}{(\alpha+\beta)^2}\left(\beta \dfrac{\partial \alpha}{\partial x} - \alpha \dfrac{\partial \beta}{\partial x}\right) \end{cases}$$

Durch Addition erhält man nun $\partial(\alpha+\beta)/\partial t = 0$; also ist $\alpha + \beta$ von t unabhängig; in jedem Querschnitt bleibt die Concentration beider Electrolyte zusammengenommen ungeändert. Es kann also geschrieben werden

$$\alpha + \beta = \alpha_0 + \beta_0 = \omega(x).$$

Subtrahirt man die beiden Gleichungen (46) voneinander, nachdem man die obere durch α, die untere durch β dividirt hat, so findet man nach einigen Umformungen

$$(47)\qquad \frac{1}{\alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{1}{\beta}\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\mathfrak{p}}{\mathfrak{a}^2}\frac{1}{\omega(x)}\left(\frac{1}{\beta}\frac{\partial \beta}{\partial x} - \frac{1}{\alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right).$$

Wir führen als neue Variabele ϑ ein

$$(48)\qquad \vartheta = \frac{\alpha}{\beta}.$$

Dann ist

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{1}{\beta}\frac{\partial \beta}{\partial t} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{1}{\alpha}\frac{\partial \alpha}{\partial x} - \frac{1}{\beta}\frac{\partial \beta}{\partial x},$$

sodass aus Gleichung (47) wird

$$(49)\qquad \omega(x)\frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{\mathfrak{p}}{\mathfrak{a}^2}\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0.$$

Die Gleichung wird, wie man leicht verificirt, durch den Ausdruck integrirt:

$$(50)\qquad \vartheta \text{ oder } \frac{\alpha}{\beta} = F\left(\int \omega(x)\,dx - \frac{\mathfrak{p}}{\mathfrak{a}^2}t\right).$$

Die willkürliche Function F wird aus den Grenzbedingungen gefunden, als welche wir wieder annehmen, dass für $t = 0$ $\alpha = \alpha_0$ und $\beta = \beta_0$ als Functionen von x gegeben seien. Für $t = 0$ muss sein, wenn $u = \int \omega(x)\,dx$ bezeichnet wird,

$$\frac{\alpha_0}{\beta_0} = F(u). \tag{51}$$

Man setze nun in (51) statt α_0/β_0 seinen nach den Anfangsbedingungen in x ausgedrückten Werth, ersetze dann aber hierin x durch den Werth, welcher sich für x aus der Gleichung

$$u = \int \omega(x)\,dx = \int (\alpha_0 + \beta_0)\,dx$$

ergiebt, welche rechts, wenn die gegebenen Anfangswerthe α_0 und β_0 eingesetzt worden sind, nur x enthält. Nunmehr ist die linke Seite von (51) nur eine Function von u und zwar eben diejenige, welche für F zu wählen ist, um den Anfangsbedingungen zu genügen. Diese Form von F, auf Gleichung (50) angewandt, giebt schliesslich α/β als Function von x und t. Da ausserdem $\alpha+\beta$ bekannt ist, können α und β einzeln gefunden werden.

Ein übersichtliches Gesetz, nach welchem die Ionenverschiebung hier stattfindet, sieht man leicht aus Gleichung (50). Wir schreiben diese Gleichung, indem wir erstens nach (33) wieder $\mathfrak{a}$ durch $a + r$ und $\mathfrak{p}$ durch $i\,a\,(b + r)$ oder, weil in unserem Falle $a = b$ ist, durch $i\,a(a + r)$ ersetzen und indem wir zweitens für $\omega(x)$ seinen Werth $\alpha + \beta$ (oder $\alpha_0 + \beta_0$) einführen,

$$\frac{\alpha}{\beta} = F\left(\int (\alpha_0 + \beta_0)\,dx - \frac{a}{a + r}\,i\,t\right). \tag{50b}$$

Die Mischungsverhältnisse α/β der beiden Electrolyte schieben sich hiernach mit der Zeit fort. $\int (\alpha_0 + \beta_0)\,dx$ bedeutet nun diejenige Menge der beiden Salze zusammengenommen, welche in einer Säule der Lösung vom Querschnitt Eins auf der Strecke von $x = 0$ bis $x = x$, und zwar constant, vorhanden ist. Die Gleichung zeigt also, dass durch einen Strom von der Dichte i in der Zeit t ein in einem bestimmten Querschnitt vorhanden gewesenes Mischverhältniss um eine Strecke vorgeschoben wird, auf welcher jene Menge $= i\,t\,.\,a/(a+r)$ ist.

Bei veränderlicher Stromstärke tritt $\int i\,dt$ für $i\,t$ ein. Die Geschwindigkeit des Vorrückens von α/β in einem Quer-

schnitt, dessen Gesammtconcentration $= \alpha + \beta$ ist, beträgt

$$\frac{dx}{dt} = i \frac{a}{a+r} \frac{1}{\alpha+\beta},$$

wo der Factor i für jeden Querschnitt eine Constante ist.

$a/(a+r)$ ist wieder die Hittorf'sche Ueberführungszahl n der nicht gemeinsamen, aber von gleicher Beweglichkeit vorausgesetzten Ionen in den vorliegenden Electrolyten und würde z. B. für Kalium- und Ammonium-Chlorid, wo a und r wenig verschieden sind, nahe $= 1/2$, für Kalium- und Ammonium-Acetat $= 2/3$, für Mischungen aus zweien der gewöhnlichen Mineralsäuren $= 1/6$ sein. (Im letzteren Falle geht die Verschiebung selbstverständlich der Stromrichtung entgegen.)

Wenn man so die Wanderung des Misch*verhältnisses* unschwer verfolgen kann, so wird der Vorgang ganz durchsichtig, sobald man noch erwägt, dass die *Summe* der beiden Concentrationen in jedem Querschnitt ungeändert bleibt. Ist z. B. die Gesammtconcentration $\alpha + \beta$ in allen Querschnitten dieselbe, so rückt die ganze Lösung mit der Geschwindigkeit $i . \mathfrak{n} / (\alpha + \beta)$ fort.

16. Unstetigkeiten der Lösungen.

Es mögen noch einige Bemerkungen über den Fall folgen, dass verschiedene Lösungen mit scharfen Grenzen aneinander stossen, wobei der Unstetigkeit wegen die Folgerungen aus den Differentialgleichungen nicht ohne weiteres gelten.

Die Concentrationen sollen in ebenen Schichten senkrecht zur Stromrichtung vertheilt angenommen werden.

Lösung eines einzigen Electrolytes A, R.

Die Unstetigkeit besteht in einem Sprunge von einer Concentration α_1 zu α_2.

Wenn die Beweglichkeiten a und r von der Concentration unabhängig sind, oder, was ebenfalls genügt, *wenn das Hittorf'sche Wanderungsverhältniss* $a/(a+r) = \mathfrak{n}$ *constant ist,* so wird der Strom, welcher nach § 5 unter diesen Verhältnissen in stetig vertheilten Lösungen keine Aenderungen bewirkte, auch durch die Grenzfläche ohne Wirkung hindurchfliessen. Es treten von der einen Seite gerade soviele Ionen heran, wie auf der anderen Seite abgeführt werden.

Die Geschwindigkeit der Ionen ändert sich freilich bei dem Durchtritt durch die Grenze ebenfalls unstetig, z. B. diejenige des Ions A von $i\mathfrak{n}/\alpha_1$ in $i\mathfrak{n}/\alpha_2$. Hiergegen ist aber nichts einzuwenden, solange man das Ohm'sche Gesetz auch für Electrolyte als unbeschränkt gültig ansieht; denn dasselbe besagt, dass man die Trägheit der Ionen gegen die Widerstandskräfte der electrolytischen Reibung vernachlässigt.

Ist $\mathfrak{n}$ *mit der Concentration veränderlich*, so wird die Unstetigkeitsstelle durch den Strom verschoben. Es wurde für stetig veränderliche Concentrationen unter Gl. (24) bewiesen, dass ein Concentrationszustand α mit einer Geschwindigkeit $i\,.\,d\mathfrak{n}/d\alpha$ (und zwar nach der positiven Stromrichtung, wenn $d\mathfrak{n}/d\alpha$ positiv ist) fortschreitet.

Aendert sich $\mathfrak{n}$ *linear mit der Concentration*, sodass $d\mathfrak{n}/d\alpha$ constant ist, so verschiebt sich der ganze Zustand der Lösung mit überall gleicher Geschwindigkeit. Solange das Gefälle der Concentration einen angebbaren, wenn auch beliebig grossen Werth hat, gilt dieser Satz. Man wird denselben daher auch für eine unstetige Grenzfläche zwischen zwei Concentrationen als gültig ansehen dürfen.

Aendert sich hingegen $d\mathfrak{n}/d\alpha$ *mit der Concentration* α, so schreiten verschiedene Concentrationen ungleich rasch fort. Die Gefälle können während des Fortschreitens *steiler* oder *flacher* werden, je nachdem die nachfolgende oder die vorausgehende Concentration rascher vorschreitet. Im ersteren Falle können die Gefälle *bis zu Unstetigkeiten anwachsen*. Eine Strecke, auf welcher zur Zeit Null die Steilheit des Concentrationsgefälles durch $\partial\alpha/\partial x = \alpha'$ dargestellt wird, wird unstetig nach Verlauf eines (geeignet gerichteten) Stromintegrals

$$\int i\,d\,t = \frac{1}{2\,h\,\alpha'},$$

wenn das Ueberführungsverhältniss $\mathfrak{n}$ in seiner Abhängigkeit von der Concentration durch $\mathfrak{n} = \mathfrak{n}_0 + g\,.\,\alpha + h\,.\,\alpha^2$ darstellbar ist. Der Gang lässt sich bis zur Unstetigkeit leicht graphisch ermitteln. Ein Beispiel bietet Jodcadmium.

Das Fortschreiten einer Unstetigkeit verlangt eine besondere Untersuchung.

Unstetigkeiten in verdünnten Lösungen.

Insofern die Beweglichkeit eines jeden Ions hier (mit der p. 220 betrachteten Annäherung) constant, d. h. von den Concentrationen unabhängig ist, wird folgendes gelten.

a) In einem *einzelnen* gelösten Electrolyt bleiben Unstetigkeiten der Concentration in unverändertem Betrage an demselben Platze liegen.

b) Es seien *mehrere Electrolyte mit einem gemeinsamen Ion*, z. B. A,R und B,R zusammen gelöst. Nach einer mündlichen Mittheilung von Prof. Heinrich Weber in Strassburg bleibt hier der in Gl. (30a) für stetige Veränderlichkeit aufgestellte Satz, dass die Summe, welche wir als *beharrliche Function* bezeichnet haben,

$$\frac{a+r}{a}\alpha + \frac{b+r}{b}\beta,$$

an einem Punkte sich nicht mit der Zeit ändert, bestehen. Eine Unstetigkeit dieses Ausdruckes bleibt also trotz Strom an ihrem Orte in gleichem Betrage liegen. Es folgt hieraus, dass in einem Gebiet, in welchem eine Grenze ohne Hinterlassung von Unstetigkeitsstellen einfach wandern soll, der obige Ausdruck setig verlaufen muss.

Verdünnte Lösungen, welche sich electrolytisch verdrängen.

Hr. Oliver Lodge hat zuerst den Gedanken gehabt, die Ionenwanderung durch eine sich fortschiebende scharfe Grenze zwischen zwei Lösungen sichtbar und so direct messbar zu machen. Diese interessanten Versuche sind von Hrn. Wetham weiter ausgebildet worden. Hr. Nernst hat neulich gezeigt, wie man, besonders in verdünnten Lösungen diese Wanderung weithin sichtbar demonstriren kann.[1])

Wir wollen einmal die Voraussetzung machen, dass fortschreitende Grenzen scharf bleiben.

Setzen wir den gewöhnlichen Fall, dass *zwei gelöste Electrolyte A,R und B,R mit einem gemeinsamen Ion* aneinander stossen; der Strom gehe von A zu B, die Concentrationen seien α und β.

---

1) Lodge sowie Wetham l. c. vgl. p. 210; Nernst, Ztschr. f. Electrochemie p. 308. 1896/1897.

Damit die Lösung β durch α einfach verdrängt werde, ist nothwendig, dass die Ionen A und B gleiche Geschwindigkeiten haben. Diese Geschwindigkeiten sind nun nach (2) und (6)

$$v_A = \frac{i\,a}{\varkappa_\alpha} = i\frac{a}{(a+r)\,\alpha}, \qquad v_B = \frac{i\,b}{\varkappa_\beta} = i\frac{b}{(b+r)\,\beta}.$$

Die Forderung $v_A = v_B$ verlangt also die Beziehung

$$\frac{a+r}{a}\alpha = \frac{b+r}{b}\beta \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha}{\mathfrak{n}_A} = \frac{\beta}{\mathfrak{n}_B}$$

oder auch

$$\alpha:\beta = \frac{a}{a+r}:\frac{b}{b+r} = \mathfrak{n}_A:\mathfrak{n}_B.$$

Man sieht, dass diese Betrachtung zu derselben Bedingung führt, wie die vorige: die oft genannte *beharrliche Function* muss zu beiden Seiten der Grenze denselben Werth haben.

Ist diese Bedingung zu Anfang des Versuches nicht erfüllt, so bleibt an der ursprünglichen Grenzstelle eine Unstetigkeit bestehen und es schiebt sich ausserdem eine Grenze von da aus vor, indem sich hinter der liegenbleibenden Grenze eine Lösung von A,R entwickelt, deren Concentration $[\alpha]$ den Betrag hat

$$[\alpha] = \beta\frac{a(b+r)}{b(a+r)} \quad \text{oder auch} \quad = \beta\,.\,\frac{\mathfrak{n}_A}{\mathfrak{n}_B}.$$

Stossen *zwei Electrolyte A,R und B,S aus vier verschiedenen Ionen* aneinander, so bildet der Strom zwischen beiden eine Lösung A,S, welche nun ihre Ionen nach beiden Seiten in der beschriebenen Weise weiter senden und die Nachbarn verdrängen kann. Wenn die Concentrationen von A,R und B,S nicht auswechselbar waren, so bleibt an der ursprünglichen Grenzstelle ein Sprung der Concentration der Lösung A,S.

Diese Fälle sind leicht zu übersehen.

Bemerkenswerth ist dabei noch, dass Alkali sich nicht durch eine Säure verdrängen lässt, insofern bei diesem Versuch an der Grenze sich Wasser bildet.

Auch wenn *verschiedene Mischungen aus zwei Electrolyten A,R und B,R aneinander stossen*, die zunächst *auswechselbar* angenommen werden mögen, d. h. so, dass $b(a+r)\alpha_1 + a(b+r)\beta_1 = b(a+r)\alpha_2 + a(b+r)\beta_2$ ist, lässt sich eine Geschwindigkeit für ein einfaches Fortschreiten der Grenze angeben, welche

dem Ionentransport und in den stetigen Theilen den Strombedingungen genügt, nämlich gleich $\varphi / \varkappa_1 \varkappa_2$, wenn $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Leitvermögen zu beiden Seiten der Grenze und φ den nach der Voraussetzung beiderseitig gleichen Ausdruck

$$i[b(a + r)\alpha + a(b + r)\beta]$$

bedeutet. Die Geschwindigkeit der Grenze würde zwischen den Geschwindigkeiten des beweglicheren und des weniger beweglichen Ions liegen.

Sind die Gemische *nicht auswechselbar*, so hilft, wie vorhin, eine liegenbleibende Grenze, welche den Sprung der beharrlichen Function festhält, und eine fortschreitende. Die Lösung $[\alpha]$, $[\beta]$ zwischen beiden wird bestimmt durch

$$[\alpha] = \alpha_1 \cdot \varphi_2 / \varphi_1 \quad \text{und} \quad [\beta] = \beta_1 \cdot \varphi_2 / \varphi_1.$$

Diese und ähnliche Fälle lassen sich, *wenn man die Voraussetzung macht, dass die Lösungen sich mit scharfen Grenzen verdrängen*, leicht construiren und die Resultate erscheinen als specielle Fälle von Folgerungen aus der Differentialgleichungen.

Ob aber die wandernden Grenzen scharf bleiben, ist eine Frage, die durch besondere Betrachtungen über die Unstetigkeitsstellen entschieden werden muss. Nach einer mir ebenfalls von Heinrich Weber mitgetheilten Betrachtung ergeben sich auch andere Möglichkeiten.

Ein Interesse, welches sich an diesen Gegenstand anknüpft, betrifft die Frage, ob alle Veränderungen, welche durch electrische Ströme in Lösungen hervorgebracht werden, durch Umkehrung des Stromes rückgängig gemacht werden können. Wenn die Concentrationsgefälle stetig sind, ist das der Fall. Bei gegebenen oder durch den Strom entstehenden Unstetigkeiten braucht es nicht der Fall zu sein.

Charlottenburg, August 1897.

(Eingegangen 9. August 1897.)

2. *Beobachtung des Zeeman'schen Phänomens;* *von Walter König.*

Bei der ausserordentlichen Wichtigkeit, die der von Hrn. Zeeman entdeckten neuen Beziehung zwischen Licht und Magnetismus zukommt, dürfte es von Interesse sein, eine Versuchsanordnung zu beschreiben, die es gestattet, das Phänomen leichter und sicherer, auch in magnetischen Feldern von mässiger Stärke zu beobachten, als es nach dem von Hrn. Zeeman angewandten directen Verfahren möglich ist. Um den eigenthümlichen Polarisationszustand der durch den Einfluss magnetischer Kräfte verbreiterten Spectrallinien zu erkennen, betrachtet Hr. Zeeman die Linien durch einen Analysator und beobachtet die Veränderungen, die beim Drehen desselben an der Linie vor sich gehen. Ist die Verbreiterung nur gering, so sind die Veränderungen der Linien beim Drehen des Nicols schwer wahrzunehmen, zumal da sich in der Regel die Linien beim Drehen des Nicols im Gesichtsfelde etwas verschieben. Dagegen erhält man den unmittelbaren Anblick der durch den Magnetismus hervorgerufenen Veränderungen, wenn man eine Differentialmethode nach dem Princip der dichroskopischen Lupe benutzt, indem man das Gesichtsfeld in zwei Hälften, eine obere und eine untere theilt, die sich in einer möglichst scharfen Grenzlinie berühren, und die man auf entgegengesetzten Polarisationszustand von passender Art und Orientirung bringt. Ein weiterer Kunstgriff, um die Erscheinungen leicht und bequem beobachten zu können, besteht darin, dass man nicht die hellen Linien der magnetisirten Flamme, sondern die dunklen Absorptionslinien beobachtet, die sie erzeugt, wenn Licht von einer electrischen Bogenlampe durch sie hindurchgeht. Während die hellen Linien bei der erforderlichen starken Dispersion und Vergrösserung nur im verdunkelten Zimmer unter Abblendung der Flamme leidlich gut wahrzunehmen waren, gestattete das continuirliche Spectrum des Bogenlichtes auch im mässig erhellten Zimmer ein leichtes und schnelles Auffinden der Linien und Einstellen des ganzen Apparates. Dass die Erscheinungen

an den dunklen Absorptionslinien ebenso wie an den hellen Emissionslinien zu beobachten sind, darauf hat Hr. Zeeman ebenfalls schon hingewiesen. Daraus ergiebt sich nun die nachfolgend beschriebene Versuchsanordnung, die etwas verschieden ausfällt, je nachdem es sich darum handelt, das in Richtung der Kraftlinien oder das senkrecht zu den Kraftlinien ausgesandte Licht zu untersuchen.

A. Beobachtungen in Richtung der Kraftlinien.

Das Licht der electrischen Bogenlampe wurde durch eine Condensorlinse schwach convergent gemacht; es durchsetzte den Electromagneten, der für diese Versuche durchbohrte Polschuhe trug, in Richtung der Axe und fiel unmittelbar dahinter auf den Spalt eines Collimatorrohres. Die aus dem Rohre austretenden Parallelstrahlen wurden von einem ebenen Rowland'schen Gitter aufgefangen und nach spectraler Zerlegung vom Objectiv des Beobachtungsfernrohres wieder vereinigt. Um mit stärkerer Vergrösserung zu arbeiten, wurde das Ocular des Beobachtungsfernrohres durch ein Quincke'sches Horizontalmikroskop von mässiger Vergrösserung ersetzt. Es wurde je nach Bedarf das zweite oder dritte Beugungsspectrum beobachtet. Zwischen den Polen des Electromagneten, die um 10 mm auseinander standen, wurde mit einem kleinen Bunsenbrenner und einer Kochsalzperle eine Na-Flamme erzeugt und ihre Stellung so regulirt, dass sie die runde Durchbohrung der Polschuhe beim Visiren in Richtung der Axe möglichst gleichmässig bedeckte. Dann erschienen im Beugungsspectrum des electrischen Lichtes die dunklen D-Linien mit grosser Schärfe und Deutlichkeit.

Wird der Electromagnet erregt, so sollen sich nach Zeeman diese Linien verbreitern und ihre Ränder sollen entgegengesetzt circularpolarisirt sein. Zur Erkennung dieses Polarisationszustandes ist ein Analysator für circularpolarisirtes Licht, also eine $\lambda/4$-Platte mit Nicol erforderlich. Um dabei die obere und die untere Hälfte des Gesichtsfeldes auf entgegengesetzte Polarisationszustände einzustellen, konnten zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden.[1])

1) Eine dichroskopische Lupe für circularpolarisirtes Licht ist kürzich von A. Cotton beschrieben worden. Journ. d. Phys. (3) 5. p. 237—244, 290—302. 1896.

1. Methode mit $\lambda/4$-Doppelplatte und Nicol'schem Prisma. Vor dem Spalt des Collimatorrohres wird ein Präparat nach Art einer Bravais'schen Platte befestigt: zwei $\lambda/4$ Glimmerplatten liegen so nebeneinander, dass die gleichen Axen in ihnen einen Winkel von 90° miteinander bilden. Die eine bedeckt die obere, die andere die untere Hälfte des Spaltes. Steht ihre Trennungslinie senkrecht zum Spalt, so bilden ihre Axenrichtungen Winkel von 45° mit dem Spalte. Zwischen Collimator und Gitter wird ein grosses Nicol'sches Prisma aufgestellt. Um die Wirkungsweise dieses Analysators festzustellen, wurde das einfallende Licht durch Zwischenschaltung eines Polarisators und einer $\lambda/4$-Platte in circularpolarisirtes Licht von bestimmter Schwingungsrichtung verwandelt. Es ergab sich folgendes. War das einfallende Licht *rechts* herum circularpolarisirt, so wurde die *untere* Hälfte des Gesichtsfeldes ausgelöscht, wenn die Schwingungsebene des Analysators (kurze Diagonale des Nicolquerschnittes) *horizontal* lag (Stellung α), die *obere* Hälfte dagegen, wenn die Schwingungsebene des Analysators *vertical* stand (Stellung β). Das Umgekehrte fand natürlich statt, wenn das einfallende Licht linksherum circularpolarisirt war. In Stellung α wird also oben links-, unten rechtscircularpolarisirtes Licht, in Stellung β oben rechts-, unten linkscircularpolarisirtes Licht ausgelöscht. Betrachtet man nun die D-Linien, die vor der Magnetisirung als ganz gerade, ungebrochene Linien erscheinen, so sieht man, dass durch die Magnetisirung die obere und die untere Hälfte gegeneinander verschoben werden. Da der Effect immerhin nur klein ist, so wird man ihn um so besser wahrnehmen, je schärfer die Grenzlinie zwischen den beiden Hälften des Gesichtsfeldes ist. Bei der Doppelplatte ist diese Grenzlinie infolge der starken Vergrösserung nicht sehr scharf zu erhalten. In dieser Beziehung verdient die zweite Methode vielleicht den Vorzug.

2. Methode mit einfacher $\lambda/4$-Platte und doppelbrechendem Prisma. Statt der Doppelplatte wird eine den ganzen Spalt bedeckende $\lambda/4$-Glimmerplatte so in den Gang der Lichtstrahlen eingeschaltet, dass ihre Axen Winkel von 45° mit der Richtung des Spaltes bilden. An Stelle des Nicols wird ein doppelbrechendes Prisma hinter die Linse des Collimators

gestellt und so orientirt, dass das ausserordentliche Bild des Spaltes genau in die Verlängerung des ordentlichen fällt. Der Winkel des Prismas war so bemessen, dass die Verschiebung der beiden Spaltbilder gegeneinander weniger als die halbe Spaltlänge betrug. Nun wurde durch übergeklebte Metallplättchen die freie Länge des Spaltes soweit vermindert, dass sich die beiden Spaltbilder nicht mehr überdeckten, sondern eben berührten. Es gelang auf diese Weise die beiden entgegengesetzt polarisirten Hälften des Gesichtsfeldes in einer scharfen Linie aneinandergrenzen zu lassen. Auch bei dieser Anordnung sind zwei verschiedene Einstellungen möglich, indem man der Glimmerplatte zwei um 90° gegeneinander gedrehte Stellungen geben kann. Wir unterscheiden sie, wie oben, als Stellung α, bei der *links*circularpolarisirtes Licht *oben*, *rechts*polarisirtes *unten* ausgelöscht wird, und als Stellung β, bei der das Umgekehrte der Fall ist.

Beide Methoden lassen ganz unmittelbar bei Schluss des Stromes den Zeeman'schen Effect als eine Verschiebung der einen Hälfte der beobachteten Spectrallinie gegen die andere Hälfte erkennen. Hinsichtlich des Sinnes der Verschiebung beobachtet man folgendes. Bei Stellung α erscheinen die Linien in der oberen Hälfte des Gesichtsfeldes nach grösseren, in der unteren nach kleineren Wellenlängen verschoben, wenn die Kraftlinien des magnetischen Feldes mit dem Lichte auf den Spalt zulaufen, während bei umgekehrter Magnetisirung oder bei Umwandlung der Stellung α in Stellung β der entgegengesetzte Sinn der Verschiebung statthat. Daraus folgt, dass die Spectrallinie an ihrem, dem Bereich der längeren Wellen zugekehrten Rande rechtsherum, an ihrem dem Bereich der kürzeren Wellen zugekehrten Rande linksherum circularpolarisirt ist, wenn die Kraftlinien mit dem Lichte laufen, mit anderen Worten: bei der genannten Magnetisirungsrichtung wird die rechts herumgehende Schwingung verlangsamt, die links herumgehende beschleunigt. Dieses Resultat stand, als ich meine Beobachtungen anstellte, in Widerspruch mit den Angaben, die Hr. Zeeman über den Sinn des Effectes gemacht hatte.[1]) Inzwischen hat Hr. Zeeman in einer zweiten

1) Zeeman, Phil. Mag. (5) **43.** p. 235. 1897.

Mittheilung[1]) seine ersten Angaben berichtigt; darnach ist der Sinn des Effectes der oben angegebene. Man kann ihn am einfachsten veranschaulichen, wenn man die übliche Festsetzung über den Richtungssinn der Ampère'schen Ströme oder der magnetischen Molecularwirbel zu Grunde legt. Danach wird diejenige Kreisschwingung beschleunigt, die im Sinne der Ampère'schen Ströme oder der magnetischen Wirbel erfolgt, und diejenige verlangsamt, die im entgegengesetzten Sinne vor sich geht.

Von den beiden Methoden dürfte die zweite besonders geeignet sein, um den Effect, auch wenn er gering ist, beobachten und auch messen zu können. Man kann hier nämlich die Linien, nachdem sie durch Magnetisirung der Flamme einen Knick bekommen haben, durch Drehen des doppelbrechenden Prismas wieder auf völlige Geradheit zurückführen. Kehrt man nun die Stromrichtung um, so erscheint der Effect in doppelter Grösse. Zur genaueren Ausführung dieses Verfahrens ist eine mikrometrische Verstellung des doppelbrechenden Prismas erforderlich. Ein roher Versuch, bei dem die Grösse der Verschiebung auf der Ocularscala des Beobachtungsmikroskopes gemessen wurde, ergab für die Grössenordnung des Effectes folgendes: Wurde der Magnetisirungsstrom von ca. 25 Amp. in einem Sinne geschlossen und die Linien auf Geradheit eingestellt, so betrug bei der Umkehrung des Stromes die Verschiebung der beiden Hälften gegeneinander 0,5 Scth. während der Abstand der beiden *D*-Linien 7 Scth. umfasste. Also würde die Verschiebung der beiden Hälften gegeneinander, wenn man von der Nullstellung im unmagnetischen Zustande ausgeht, $^1/_{28}$ des Abstandes der beiden *D*-Linien betragen. Diese Verschiebung misst offenbar die ganze, durch die Magnetisirung herbeigeführte Verbreiterung der Linie. Die Verbreiterung nach jeder Seite hin, d. h. die durch die Magnetisirung bewirkte Veränderung der Wellenlänge, ist die Hälfte der ganzen Verbreiterung, in unserem Falle also $^1/_{56}$ des Abstandes der beiden *D*-Linien. Um ein Urtheil über die benutzte Feldstärke zu erhalten, wurde eine Messung nach der Quincke'schen Steighöhenmethode ausgeführt.[2]) Ein Wassermanometer zeigte

1) Zeeman, Phil. Mag. (5) **44.** p. 58. 1897.
2) Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 383. 1885.

im Felde zwischen den Eisentheilen der Polschuhe eine Erniedrigung der Kuppe um 0,29 mm, in der Mitte dagegen, zwischen den Durchbohrungen, nur eine Erniedrigung von 0,23 mm. Danach würde die Feldstärke zwischen dem Eisen zwar 8200 cm g sec, in der Mitte aber, an der wirksamen Stelle, nur 7300 cm g sec betragen. Wenn für letztere Feldstärke der Zeeman'sche Effect $^1/_{56}$ des Abstandes der beiden *D*-Linien beträgt, so würde er für die Feldstärke 10^4 cm g sec $^1/_{41}$ betragen; die Grössenordnung ist also die gleiche, wie sie Hr. Zeeman gefunden hat.[1])

B. Beobachtungen senkrecht zu den Kraftlinien.

Die Aufstellung der Apparate bleibt die gleiche; der Magnet wird um 90° gedreht, sodass die Strahlen des electrischen Lichtes senkrecht zu den Kraftlinien zwischen den Polen hindurchgehen. An Stelle der flachen durchbohrten Pole werden nicht durchbohrte, abgerundete, oder noch besser, um das völlige Herausdrängen der Flamme aus dem Felde zu vermeiden, ein abgerundeter und ein ebener Pol benutzt. Die Feldstärke ist unter diesen Umständen grösser, der Effect wesentlich stärker, als bei den Beobachtungen in Richtung der Kraftlinien. Die dunklen *D*-Linien verwandeln sich bei der Magnetisirung in ein breites Band von einer verwaschenen Helligkeit mit zwei scharfen dunklen Randlinien. Der Abstand dieser beiden dunklen Linien betrug 0,8 Scth. des Ocularmikrometers, wenn der Abstand der beiden *D*-Linien 7 Scth. und die Stärke des erregenden Stromes wieder ca. 25 Amp. betrug. Wurde zwischen Collimator und Gitter ein Nicol'sches Prisma eingesetzt, so war das Aussehen der Linie nicht wesentlich verändert, wenn die Schwingungsrichtung des Nicols senkrecht zu den Kraftlinien stand, während die Linie schmal und einfach dunkel, wie ohne Magnetisirung erschien, wenn die Schwingungsebene des Nicols den Kraftlinien parallel lag. Die Richtung der Magnetisirung ist in diesem Falle natürlich ohne Einfluss auf den Effect. Um auch hier die beiden Erscheinungsformen der Linie gleichzeitig übereinander im Gesichtsfeld wahrzunehmen, sind wieder zwei verschiedene Anordnungen möglich.

1) Zeeman, Phil. Mag. (5) **43.** p. 230. 1897.

1. Methode mit $\lambda/2$-Doppelplatte und Nicol'schem Prisma. Ueber die eine Hälfte des Spaltes wird eine $\lambda/2$-Glimmerplatte geklebt, deren Axenrichtungen Winkel von 45° mit der Spaltrichtung bilden. Fällt geradlinig polarisirtes, parallel zum Spalte schwingendes Licht auf den Collimator, so wird die Schwingungsrichtung durch die Glimmerplatte um 90° gedreht. Wenn also ein zwischen Collimator und Gitter aufgestellter Analysator so eingestellt wird, dass die eine Hälfte des Gesichtsfeldes im Maximum der Helligkeit sich befindet, so wird die andere ausgelöscht. Um in beiden Hälften des Gesichtsfeldes völlig gleiche Absorptionsverhältnisse zu haben, was besonders bei photographischer Fixirung der Erscheinung von Wichtigkeit sein kann, wird auch die andere Hälfte des Spaltes mit einer gleich dicken Glimmerplatte bedeckt, deren Axenrichtungen jedoch parallel und senkrecht zum Spalte liegen, sodass sie auf vertical oder horizontal polarisirtes Licht ohne Einfluss ist. Noch einfacher gestaltet sich die

2. Methode mit doppelbrechendem Prisma. Hier ist die Einstellung des Spaltes und des doppelbrechenden Prismas genau die gleiche wie bei der unter A beschriebenen 2. Methode; nur die $\lambda/4$-Glimmerplatte fällt fort. Das doppelbrechende Prisma giebt dann direct zwei senkrecht zu einander polarisirte Spaltbilder.

Nach beiden Methoden sieht man in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes die Linien schmal und gleichmässig dunkel, in der anderen verbreitert mit gleichmässiger Helligkeit in der Mitte und scharfen dunkeln Rändern. Die Erscheinung entspricht vollständig der Beschreibung, die Hr. Zeeman von seinen Beobachtungen an den hellen Emissionslinien giebt.[1])

In Bezug auf diesen merkwürdigen Polarisationszustand der Spectrallinien im magnetischen Felde ist es vielleicht nicht überflüssig darauf hinzuweisen, dass in dem Maasse, als das vertical schwingende Licht sich an den Rändern der Linie ansammelt, die Mitte der Linie den entgegengesetzten Polarisationszustand annehmen muss; die Gesammtheit des Lichtes muss immer unpolarisirt erscheinen.[2]) Denn nach der von den

1) Zeeman, Phil. Mag. (5) **44.** p. 59. 1897.

2) Auf die gegentheiligen Beobachtungen der Hrn. Egoroff und Georgiewski werde ich in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Hrn. Lorentz und Zeeman gegebenen Erklärung beeinflusst die Magnetisirung nicht die Schwingungsrichtung, sondern nur die Schwingungsdauer, und bewirkt nur eine Vertheilung der Schwingungsrichtungen auf verschiedene Schwingungsdauern.

Eine andere Bemerkung möchte ich noch an die Thatsache anknüpfen, dass man die Erscheinungen mit den dunklen Absorptionslinien glühender Dämpfe ebenso gut wie mit ihren Emissionslinien beobachten kann. Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass dies der Fall sein muss, dass man die gleichen Veränderungen oder Verschiebungen im gleichen Sinne bei derselben Stellung der Polarisationsapparate für die Absorptions- wie für die Emissionslinien erhalten muss, wenn das Kirchhoff'sche Gesetz für jede besondere Schwingungsart im einzelnen gültig ist, wenn also z. B. die rechtsherum erfolgenden Kreisschwingungen in der Na-Flamme nur die rechtsherum polarisirten Componenten des auffallenden Lichtes absorbiren, die linksherum polarisirten aber durchlassen. Zu dieser Auffassung führen die beschriebenen Thatsachen; sie erscheint wohl auch im Sinne des Kirchhoff'schen Gesetzes als ganz selbstverständlich. Wenn man das Kirchhoff'sche Gesetz bisher in diesem bestimmteren Sinne nicht gefasst hat, so liegt das offenbar an dem Umstande, dass man keine Veranlassung dazu gehabt hat. Erst durch die Zeeman'schen Untersuchungen ist man mit Gebilden bekannt geworden, die nach dem Kirchhoff'schen Gesetze absorbiren und zugleich eine gewisse Art von Anisotropie besitzen, die sich entsprechend dem Kirchhoff'schen Gesetze in ihren Emissions- und Absorptionsverhältnissen in gleicher Weise äussert.

Ich möchte schliesslich darauf hinweisen, dass die beschriebenen Differentialmethoden nicht bloss für die subjective Beobachtung, sondern auch für die photographische Fixirung der Erscheinungen besonders geeignet sind, da sie ausser dem veränderten Aussehen der Linien auch die Eigenthümlichkeiten ihres Polarisationszustandes mit einer einzigen Aufnahme darzustellen gestatten. Bei der Verwendung von Na-Licht stösst man allerdings auf Schwierigkeiten, weil man wegen der starken Erwärmung der Magnetwickelungen die Expositionszeit nicht solange ausdehnen kann, wie es in Anbetracht der geringen photographischen Wirksamkeit des gelben Lichtes selbst bei

orthochromatischen Platten zur Erzielung guter, reproductionsfähiger Bilder erforderlich ist. Doch will ich auf meine Versuche in dieser Richtung nicht näher eingehen, da Hr. Zeeman selbst, wie er in seiner zweiten Veröffentlichung mittheilt, mit photographischen Aufnahmen der Erscheinungen beschäftigt ist.

Die für die beschriebenen Versuche erforderlichen optischen Präparate, die Doppelplatten und das doppelbrechende Prisma, waren in bekannter Güte von der Firma Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. Höhe geliefert. Hr. E. Tornow hatte die Güte, mir für diese Versuche ein Rowland'sches Gitter zu leihen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

Frankfurt a. M. Inst. des physik. Vereins., Juli 1897.

(Eingegangen 31. Juli 1897.)

---

3. *Ueber die Depolarisationsgeschwindigkeit von Electroden und über Dielectricitätsconstanten bei tiefen Temperaturen; von Richard Abegg.*

(Aus dem Institut für physik. Chemie zu Göttingen.)

Neuerdings haben Dewar und Fleming[1]) Dielectricitätsconstanten von verschiedenen gefrorenen Electrolyten bei tiefen Temperaturen bis zum Siedepunkt flüssiger Luft hinab zu messen versucht und dabei höchst merkwürdige Resultate gewonnen. Ihre Messmethode beruhte darauf, dass sie aus der galvanometrisch gemessenen Grösse des intermittirenden Ladungsstromes eines Condensators, mit dem gefrorenen Electrolyten als Dielectricum, dessen Capacität und daraus die Dielectricitätsconstante des Dielectricums bestimmten. Die Methode erschien den beiden Forschern als einwandsfrei, solange Ladungs- und Entladungsstrom des Condensators gleich gross und unabhängig von vor das Galvanometer geschalteten Widerständen waren.

Bei einer Besprechung der erwähnten Resultate mit meinem Freunde Prof. Nernst entstand die Vermuthung, dass eine durch den Ladungsstrom bedingte *Polarisation* die Capacität eines solchen „Electrolytcondensators“ sehr viel höher erscheinen lassen würde, und auch der Entladungsstrom dieses Condensators durch einen Depolarisationsstrom erheblich verstärkt werden kann und zwar bis zur Stärke des Ladungsstromes, wenn die durch einen Ladungsstromstoss hervorgerufene Polarisation in ihrem vollen Betrag bis zu der während der Strompause erfolgenden Entladung des Condensators erhalten bleibt, mit anderen Worten, wenn die freiwillige Depolarisation des Condensators sehr langsam vor sich geht.

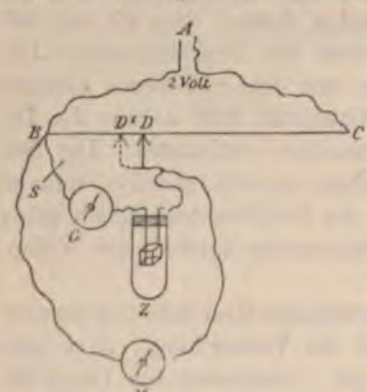
Nach diesen Erwägungen könnte also die von Dewar und Fleming beobachtete Capacität ihrer „Electrolytcondensatoren“ nicht nur aus *dielectrischer*, sondern zu unberechenbaren Beträgen auch aus *Polarisations*capacität bestehen und

---

1) Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 299.

diese Möglichkeit wird um so wahrscheinlicher, wenn die Depolarisationsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur so klein wird, dass sie die Gleichheit von Dewar und Fleming's Ladungs- und Entladungsstrom erklärt.

Es ist zunächst a priori mehr als wahrscheinlich, dass die *Depolarisation* ihrem Wesen nach mit einer *Diffusion* identisch ist, sei es nun, dass die Polarisation durch eine Anhäufung von Ionen in den Electroden bedingt wird, die bei der Depolarisation wieder in die Lösung eintreten, oder dass Concentrationsänderungen in der Nähe der Electroden, die bei der Depolarisation wieder rückgängig werden, die electromotorische Gegenkraft der Polarisation verursachen. Da nun die Diffusionsgeschwindigkeit bekanntermaassen in hohem Grade von der Temperatur abhängt und mit ihr rapide sinkt, so lässt sich bereits vermuthen, dass die Depolarisationsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur sehr gering werden wird. Die nachfolgenden Messungen werden dies bestätigen.



Als Electrolyt wurde concentrirte Salzsäure mit Zusatz von etwas Alkohol, sodass dies Gemisch bei -80° noch nicht erstarrt, zwischen unplatinirten Platinelectroden verwandt. Die mit Schmelzglas in constantem Abstand gehaltenen Electroden befanden sich neben einem Thermometer in einem verkorkten Rohr, welches in einem Dewar'schen Vacuumbecher in ein Aetherbad tauchte; dies wurde entweder auf Zimmertemperatur belassen, oder durch Eintragen fester Kohlensäure auf -80° abgekühlt. Die electrische Anordnung der Zelle Z ergiebt sich aus nebenstehender Skizze.

Ein Accumulator A ist in einen grossen Widerstand BC geschlossen, sodass zwischen B und einem Gleitcontact an einem beliebigen Punkt D (D') zwischen B und C eine beliebige Spannung unterhalb 2 Volt hergestellt und mittels des Voltmeters V gemessen werden kann. Mit derselben Spannung,

die das Voltmeter V anzeigt, geht der Strom parallel der Voltmeterleitung ebenfalls zwischen B und D, bez. D', mittels eines Stromschlüssels S unterbrechbar, durch ein Galvanometer G und die Polarisationszelle Z.

Es wurde nun in der Weise verfahren, dass Ströme von variabler Spannung P (durch passende Einstellung von D), deren Betrag an V abzulesen, zur Polarisirung der Zelle Z benutzt wurden. Der anfangs beträchtliche, alsbald durch Ausbildung der Polarisationsgegenkraft zurückgehende Ausschlag des Galvanometers G zeigt durch sein Stationärwerden das für die betreffende Spannung P[1]) erreichbare Maximum der Polarisation an, welches, nach der Kleinheit des Reststromes zu schliessen, fast völlig den Betrag $-P$ erreicht. Wird nun der Stromschlüssel S geöffnet und so der polarisirende Strom unterbrochen, so geht die Nadel des Galvanometers G auf Null zurück und die freiwillige Depolarisation von Z beginnt im Moment der Oeffnung von S. Wieweit dieselbe in bestimmter Zeit vorgeschritten ist, lässt sich nun auf folgende Art leicht bestimmen: Man verschiebt den Gleitcontact von D nach D' und verringert so die Spannung des polarisirenden Stromes von P auf P'. Schliesst man nun S nach gemessener Zeit wieder und bringt dadurch an Z die neue polarisirende Kraft P' (gleichgerichtet, aber kleiner als P), so zeigt ein Ausschlag von G *im Sinne* des polarisirenden Stromes an, dass die nach dieser Zeit noch vorhandene Gegenkraft der Polarisation schon kleiner als P' ist, während sie beim Oeffnen des polarisirenden Stromes sehr nahe dessen Spannung P besass. Erfolgt aber beim Schliessen von S ein Ausschlag von G *entgegengesetzt dem Sinne* des polarisirenden Stromes P' so ist zu dieser Zeit die Gegenkraft der Polarisation von Z noch grösser als P', also von P noch nicht auf P' gesunken.

Auf diese Weise sind die Zahlen folgender Tabelle erhalten, in welcher P und P' die obige Bedeutung besitzen, $\Delta\pi$ den Betrag der Depolarisation, ob $>$ oder $<$ $(P-P')$ und t die Zeit, während welcher die Depolarisation vor sich gehen konnte, also der Schlüssel S geöffnet war:

1) Da der Spannungsverlust in G (ca. 100 Ohm Widerstand) zu vernachlässigen ist, darf die durch V angezeigte Spannung P als an der Zelle Z wirksame polarisirende Kraft angesehen werden.

Temperatur der Zelle Z
+ 15,5°.

P	P'	$\Delta\pi$	t
0,2 Volt	0,17 Volt	< 0,03 Volt	10 Minuten
0,4	0,35	ca. = 0,05	2
0,6	0,55	> 0,05	1
0,6	0,50	> 0,10	1
0,6	0,45	> 0,15	1
0,6	0,45	> 0,15	1/2
0,8	0,70	> 0,10	1/2
0,8	0,60	< 0,20	1/4
0,8	0,70	> 0,10	1/4
0,9	0,70	> 0,20	1/2
0,9	0,70	> 0,20	1/4

Temperatur der Zelle Z
− 87°.

P	P'	$\Delta\pi$	t
0,8 Volt	0,77 Volt	< 0,03 Volt	1 Minuten
0,9	0,80	< 0,10	1
0,9	0,85	< 0,05	1
0,9	0,87	< 0,03	1
0,9	0,87	< 0,03	4
1,0	0,95	ca. = 0,05	1
1,0	0,90	< 0,10	1/2
1,0	0,95	< 0,05	1/4
1,0	0,85	< 0,15	1/2
1,3	1,20	< 0,10	1/4
1,3	1,20	< 0,10	1/2
1,3	1,25	> 0,05	1/4
1,4	1,30	> 0,10	1/2
1,4	1,25	< 0,15	1/3
1,4	1,20	< 0,20	1/2
1,4	1,20	< 0,20	1
1,4	1,20	< 0,20	10
1,45	1,20	< 0,25	1/2
1,45	1,25	< 0,20	1/3
1,45	1,25	ca. = 0,20	1/2

Ein ungefährer Vergleich der Grössenordnung der Depolarisationsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher und tiefer Temperatur ergiebt sich unzweifelhaft aus obigen Beobachtungen. So ist z. B. bei der polarisirenden Kraft $P = 0{,}9$ Volt der Abfall der Polarisation $\Delta\pi$ bei 15^0 in $^1/_4$ Min. über 0,2 Volt, während er bei -87^0 in 4 Min. noch nicht 0,03 Volt beträgt, also in der 16fachen Zeit noch nicht $^1/_7$. Nimmt man etwa in diesen Fällen statt der Ungleichungen für $\Delta\pi$ die Gleichheit mit $P - P'$ an und ferner Proportionalität zwischen $\Delta\pi$ und t, zwei Annahmen, die sicher stark ausgleichend auf die Werthe von $\Delta\pi_{(15^0)}$ und $\Delta\pi_{(-87^0)}$ wirken, so ergiebt sich als Mindestverhältniss für die Depolarisationsgeschwindigkeit bei 15^0 und -87^0 $\Delta\pi_{15^0} : \Delta\pi_{-87^0} > 112$. Es ergiebt sich also zweifellos, dass bei der Temperatur von ca. -88^0, und natürlich a fortiori bei noch viel tieferen Temperaturen, wie sie Dewar und Fleming[1]) benutzten, die Polarisation sich sehr lange annähernd constant erhält, sodass die Stärke des polarisirenden und depolarisirenden Stromes während geraumer Zeit ebenso gleich sein müssen, wie Ladungs- und Entladungsstrom eines idealen Condensators.

Der Unterschied eines solchen „Polarisations-“ und eines dielectrischen Condensators besteht jedoch darin, dass ersterer nur für Spannungen unterhalb des Zersetzungspunktes des Electrolyten ideal isoliren kann und für solche geringe Spannungen des Ladungsstromes sind die Messungen von Dewar und Fleming sicherlich dem obigen Einwand unterworfen und können keinen Anspruch darauf machen, die Dielectricitätsconstanten der Electrolyte darzustellen. Wie gross die Zersetzungsspannungen von Electrolyten bei solch niedrigen Temperaturen sind, ist zwar nicht sicher bekannt, ebensowenig wie dieselbe sich mit dem Lösungsmittel ändert, doch hat man Grund anzunehmen, dass die bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Grössenordnung von 1—3 Volt nicht wesentlich geändert wird.

Bei Durchsicht des Zahlenmaterials von Dewar und Fleming ergiebt sich nun, dass, soweit die Spannung des Ladestromes angegeben ist, gerade bei der niedrigsten, 1,43 Volt,

---

1) Dewar u Fleming, l. c.

die ungeheuerlichsten Werthe der „Dielectricitätsconstanten" erhalten wurden, auch sind in einigen Serien sehr auffällige Sprünge in der Grössenordnung der „Dielectricitätsconstanten" bei Aenderung der Ladestromspannung bemerkbar (wie bei Kaliumcyanid 5 Proc., Ammoniak (0,88)); andererseits machen die mit der höchsten Spannung, ca. 100 Volt, erhaltenen Werthe den wenigst abnormen Eindruck.

Mit obigem ist das Vorhandensein einer höchst erheblichen Fehlerquelle in den besprochenen Messungen der Dielectricitätsconstanten von Electrolyten als sehr wahrscheinlich nachgewiesen worden, und es ist deshalb von grossem Interesse, die entsprechenden Messungen mit einer anderen einwandsfreien Methode zu wiederholen, was auch hier beabsichtigt wird, sobald eine Maschine zur Erzeugung flüssiger Luft zur Verfügung steht.

Als unmittelbares Ergebniss der Versuche über Depolarisationsgeschwindigkeit erhellt die Möglichkeit, sich in den „Electrolyt-" oder „Polarisationscondensatoren" bei tiefen Temperaturen nahezu *ideale Condensatoren für geringe Spannungen* von *enormer Capacität* zu verschaffen.

Die Anschauung, dass für die Polarisation die Diffusionsgeschwindigkeit wesentlich ist, lässt sich übrigens durch Messung der *Polarisationscapacität* in interessanter Weise prüfen, wie aus folgender Ueberlegung hervorgeht, die von Nernst und Salomon[1]) angegeben ist:

Für je einen Stromstoss von gegebener Intensität wird stets gemäss dem Faraday'schen Gesetz die Menge der zu den Electroden hintransportirten und die Polarisation bedingenden Ionen die gleiche sein, unabhängig von der Temperatur. Mit jeder solchen Störung der gleichmässigen Vertheilung der Ionen muss jedoch die diese Concentrationsstörung wieder rückgängig machende (depolarisirende) Diffusion sich geltend machen, sodass eine constante Polarisation als ein stationärer Zustand zwischen diesen beiden einander entgegengerichteten Kräften zu betrachten ist, soweit nicht noch die Wirkung einer electrischen Doppelschicht mit in Betracht kommt.

---

1) Salomon, Zeitschr. f. Electrochem. 3. 264. 1896.

Da nun die Diffusion bei tiefen Temperaturen viel geringer als bei höheren ist, so wird sie bei jenen auch viel langsamer, als bei diesen, einen Concentrationsausgleich verursachen, bez. viel schwächer der Ausbildung einer gewissen Concentrationsänderung entgegenwirken. Demnach wird ein und dieselbe Strommenge bei tiefen Temperaturen eine grössere Concentrationsänderung an den Electroden, d. h. eine höhere Polarisation hervorbringen, oder, wenn wir die Polarisation als gegeben betrachten, so wird bei tieferen Temperaturen eine geringere Strommenge als bei höheren dieselbe Polarisation hervorbringen. Dies ist aber identisch damit, dass *die Polarisationscapacität gleichzeitig mit der Temperatur abnimmt.*

Ich habe diese Folgerung geprüft, indem ich nach der Methode von Nernst[1]) die Polarisationscapacität des in den anderen mitgetheilten Versuchen benutzten Platincondensators mit der gleichen alkoholischen Salzsäure maass; es ergab sich dieselbe

bei $+ 22^0$ zu 34,4 Mikrofarad,
bei $- 85^0$ zu 19,0 „ [2])

Die Salzsäure war bei dieser Temperatur noch flüssig; es lässt sich erwarten, dass bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo der Electrolyt fest ist, infolge der sicherlich noch viel geringeren Diffusionsgeschwindigkeit die Polarisationscapacität noch sehr erheblich verkleinert wird, sodass nur ungeheuer geringe an die Electroden zu transportirende Ionenmengen dazu gehören werden, um Polarisation zu veranlassen.

Dies erklärt gleichzeitig, weshalb die von Dewar und Fleming gefundenen Werthe so klein sind, was sie als *Polarisationscapacitäten* sicherlich sind, während sie als dielec-

1) Vgl. Gordon, Wied. Ann. 61. p. 1. 1897.

2) Derselbe Platincondensator, statt mit Salzsäure, mit Aether (D.E. = 4,2) gemessen, ergab (nach gleicher Methode, nur ohne Compensationswiderstand) eine *dielectrische* Capacität von $< 10^{-4}$ Mikrofarad. Der enorme Unterschied dieser und der Polarisationscapacität (Verhältniss $> 2.10^5$) zeigt, wie sehr selbst kleine Polarisation dielectrische Messungen beeinflussen und fälschen kann.

trische Capacitäten natürlich als abnorm hohe Werthe würden gelten müssen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, auf einige Bemerkungen von Dewar und Fleming[1]) gegen meine Arbeit über Dielectricitätsconstanten bei tiefen Temperaturen[2]) einzugehen. Sie finden die Aufstellung der Formel (p. 58)

$$D = c \, . \, e^{-\frac{T}{190}}$$

als eine „etwas voreilige Verallgemeinerung", obwohl dieselbe von mir ausdrücklich und mit allem Vorbehalt für die dort untersuchten *Flüssigkeiten* aufgestellt wurde, wie jeder unbefangene Leser finden wird.

Meine Voreiligkeit finden die englischen Forscher jedenfalls in der Nichtübereinstimmung meiner Formel mit den von ihnen gefundenen Werthen für die betreffenden *festen* Substanzen und übersehen dabei, dass meine Formel nur für *flüssige* Stoffe gelten soll, was in meiner Arbeit zwar mehrfach gesagt, aber für flüchtige Leser vielleicht nicht mit dem nöthigen Nachdruck hervorgehoben wurde, wenn auch z. B. von der „imaginären" Dielectricitätsconstante des „Wassers" (nicht des „Eises") bei Temperaturen unter 0° die Rede ist.

Aus den oben charakterisirten Messungen von Dewar und Fleming die Ungültigkeit meiner Formel zu entnehmen, sehe ich keine Veranlassung, vielmehr halte ich ihre Prüfung für weitere Temperaturintervalle und andere *Flüssigkeiten* nach wie vor für wünschenswerth und hoffe selbst in einiger Zeit dazu beitragen zu können.

Nachtrag.

1. In einer neuesten Arbeit veröffentlichen Dewar und Fleming eine Serie Bestimmungen der Dielectricitätsconstante von Eis bis aufwärts zu 0°. Oberhalb − 87° wandten sie Ladungsströme von 1,434 Volt Spannung an. Ich bestimmte die Grösse nach der Nernst'schen Methode und stelle neben meinen Werth D_A den aus oben genannter Serie von Dewar und Fleming interpolirten $D_{D\,u.\,F}$.

---

1) Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 329. 1897.

2) Abegg, Wied. Ann. **60.** p. 54 ff. 1897.

Eis.

T	D_A	$D_{D\,u.\,F}$
−87	3,9	29,0

Bei höheren Temperaturen erhielt ich sehr schlechte Minima, anscheinend wegen zu grosser Leitfähigkeit, was noch näherer Aufklärung bedarf.

2. In der folgenden Tabelle möchte ich, was ich früher versäumt habe, die von Heerwagen[1]) und Drude[2]) gefundene Variation der Dielectricitätsconstante des Wassers mit der Temperatur über 0° bis + 76° mit der von mir gefundenen Formel[3])

$$D = 372 \, . \, e^{-\frac{T}{190}}$$

vergleichen:

Temperatur	Dielectricitätsconstanten		
	Drude	Heerwagen[4])	ber. Abegg
+ 0,2°	87,3	86,95*	89
4,1	86,02	85,55	86,5
7,9	84,49	84,17	85
11,6	83,41	82,83	83
16,9	81,20	80,90	80,5
25,8	77,99	77,70*	77
39,7	73,44	72,66*	71,5
45,4	71,28	70,60*	69,5
49,8	70,01	69,0 *	68
54,8	68,60	67,21*	66
59,7	67,17	66,02*	64,5
66,0	66,02	63,14*	62,4
70,1	64,83	61,66*	61
72,8	63,68	60,66*	60
76,3	62,82	59,41*	59,3

1) Heerwagen, Wied. Ann. **49**. p. 278. 1893; nach Dewar und Fleming l. c.

2) Drude, Wied. Ann. **59**. p. 50. 1896.

3) Abegg, Wied. Ann. **60**. p. 58. 1897.

4) Die Heerwagen'schen Werthe * oberhalb 20,75° und unterhalb 4,7° sind aus der von ihm gegebenen *Inter*polationsformel *extra*polirt.

Wie man sieht, giebt die Formel die Beobachtungen, namentlich die Heerwagen'schen mit recht befriedigender Annäherung wieder, und schliesst sich vielleicht noch besser an, wenn durch weitere Messungen für die Constante „190“ im Exponent der Formel ein möglicherweise genauerer Werth ermittelt sein wird.

Göttingen, 4. August 1897.

(Eingegangen 20. Juli 1897.)

4. *Ueber die Depolarisation von Quecksilber und Platinelectroden; von Karl Robert Klein.*

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation für die Annalen bearbeitet.)

(Hierzu Taf. II.)

Gegenstand der Untersuchungen[1]) ist das Verschwinden der Polarisation im offenen Zustande der polarisirten Zelle.

Versuchsmethode.

Um das Vergehen der beiden Arten der Polarisation getrennt zu verfolgen, wurde die eine der beiden Electroden sehr klein, die andere sehr gross gewählt. Das Verhältniss der Oberflächen schwankte zwischen 1 : 100 und 1 : 330. In diesem Falle tritt eine Polarisation nur an der kleinen Electrode auf, während der Zustand der grossen ungeändert bleibt. Je nachdem die kleine Electrode als Anode oder Kathode des polarisirenden Stromes gedient hat, ist die Möglichkeit gegeben, das Vergehen der anodischen oder der kathodischen Polarisation oder die anodische und kathodische Depolarisation gesondert zu untersuchen. Die Messung der jeweils vorhandenen electromotorischen Kraft der Polarisation geschah mittels eines Capillarelectrometers, dessen Meniscus mit der kleinen Electrode bei Untersuchung der kathodischen, mit der grossen Electrode bei Untersuchung der anodischen Polarisation verbunden war, während die grosse Quecksilberfläche des Electrometers mit der entsprechenden anderen Electrode der Zelle in Verbindung stand. Mit dem Zinkpol der Batterie war stets der Meniscus des Electrometers verbunden. Der Stand des Meniscus im Capillarelectrometer giebt für den Fall der kathodischen wie der anodischen Polarisation in jedem Augenblicke den in diesem Zeitmomente vorhandenen Betrag der Polarisation an, deren im Laufe der Zeit erfolgenden Verfall man an der Veränderung der Stellung des Meniscus verfolgen kann. Zu be-

1) Eine vorläufige Veröffentlichung der Resultate findet sich in den „Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin“: G. Meyer und K. Klein, Ueber die Depolarisation von Platin- und Quecksilber-Electroden. Jahrgang 15. Nr. 5. 6. Nov. 1896.

rücksichtigen ist, dass die Capacität des Electrometers gegen die der kleinen Electrode der Zelle verschwindend klein sein muss, eine Forderung, welcher stets Genüge geleistet wurde.[1])

Das Electrometer von der ursprünglich Lippmann'schen Form besass eine kurze Capillare, sodass die Einstellung des Meniscus sprungweise erfolgte. Die Ablesung geschah durch ein horizontal montirtes Mikroskop, dessen Ocular ein 50theiliges Mikrometer enthielt. Durch Anlegung bekannter Potentiale, welche in der weiter unten beschriebenen Art hergestellt wurden, lässt sich die Beziehung zwischen dem Ausschlag des Electrometers und den zugehörigen electromotorischen Kräften ermitteln.

Ein Bild von der Empfindlichkeit des Instrumentes giebt folgende Zusammenstellung von Scalentheilen und den zugehörigen electromotorischen Kräften:

0,104	Volt	entsprechen	8,0	Scalentheilen
0,208	„	„	13,3	„
0,312	„	„	17,5	„
0,416	„	„	21,5	„
0,520	„	„	24,5	„

Stromquelle und electromotorische Kräfte.

Als Stromquelle fand ein Accumulator Verwendung, dessen electromotorische Kraft durch häufige Compensation mit einem Clark-Element gemessen wurde. Die Herstellung bekannter electromotorischer Kräfte geschah in der Weise, dass der Accumulator durch einen Widerstand von 10 000 S. E. geschlossen und dass von 2 Punkten desselben, *a* und *b*, abgezweigt wurde. Lag zwischen *a* und *b* ein Widerstand von

1) Zur Messung der Capacität wurden 0,05 Mikrofarad mit 0,202 Volt geladen und dann mit dem Electrometer verbunden, welches bei zwei Versuchen das gemeinschaftliche Potential zu 0,164 bez. 0,157 Volt angab. Aus diesen Beobachtungen folgt eine Capacität des Electrometers von 0,013 Mikrofarad. Um festzustellen, dass die Capacität des Electrometers die Depolarisation nicht beeinflusste, wurde für alle untersuchten Polarisationszellen die Zeit gemessen, innerhalb deren die Polarisation des Systems, Zelle und Electrometer von 0,20 Volt bis auf 0,10 Volt sank. Eine Vermehrung der Capacität dieses Systems um 0,05 Mikrofarad dadurch, dass ein Condensator mit Zelle und Electrometer parallel geschaltet wurde, beeinflusste die Depolarisationsdauer in keinem Falle, sodass die Vernachlässigung der geringen Capacität des Electrometers gestattet ist.

w S. E., so betrug die Potentialdifferenz zwischen den Enden der Abzweigung

$$e = \frac{w}{10\,000} \cdot A,$$

wo A die Spannung des Accumulators bedeutet.

Die Polarisationszelle.

Die Polarisationszellen bestanden aus Pulverflaschen von 6 cm Durchmesser, welche rund 300 ccm Flüssigkeit fassten und meistens mit etwa 220 ccm des Electrolyten gefüllt wurden. Zur Untersuchung gelangten Hg- und Pt-Electroden. Die grosse Hg-Electrode wurde gebildet durch Ueberschichtung des Bodens der Zelle mit einer 1 cm hohen Hg-Schicht, deren metallische Verbindung mit den anderen Apparaten durch einen in ein Glasrohr eingeschmolzenen Pt-Draht geschah. Als Hg-Electrode von kleiner Oberfläche lässt sich der Meniscus in einem engen Rohre nicht benutzen, denn wegen der mit der Polarisation verbundenen Aenderung der Oberflächenspannung wird die Gestalt des Meniscus und die Grösse der Berührungsfläche mit dem Electrolyten geändert. Ferner zieht sich in den Raum zwischen Quecksilber und Glas vermöge der Capillarkräfte die in der Zelle befindliche Salzlösung bis zu einer bedeutenden Tiefe hinein, sodass man über die Grösse der wirksamen Oberfläche im Zweifel bleibt. Diese Schwierigkeiten sind vermieden, wenn als kleine Electrode ein amalgamirter Pt-Draht verwendet wird, welcher sich electromotorisch wie reines Hg verhält. Eine solche Electrode stellt man dadurch her, dass ein dünner Pt-Draht zum Theil in ein Glasrohr eingeschmolzen und sein freies Ende nach Ausmessung seiner Dimensionen in heisses NaHg eingetaucht wird. Auskochen der Electrode in destillirtem Wasser beseitigt schliesslich ihren Na-Gehalt.

Die grossen Platinelectroden bestanden aus Pt-Blechen von etwa 30 cm^2 einseitiger Oberfläche annähernd quadratischer Form. Die Zuleitung zu dem Electrodenbleche bildete ein mit ihm verschweisster und in ein Glasrohr eingeschmolzener Pt-Draht. Die kleine Pt-Electrode wurde aus dünnerem Pt-Drahte von etwa 0,3 mm Durchmesser hergestellt, welcher ebenfalls zum Theil in ein Glasrohr eingeschmolzen war und dessen freies Pt-Ende ausgemessen wurde. Dasselbe wurde

vor dem Einbringen der Electrode in die Zelle mit Königswasser gereinigt und nach sorgfältigem Abspülen der Säure mit vielem Wasser einige Minuten geglüht.

Jede Zelle enthielt eine grosse und 2 bis 4 kleine Electroden von verschieden grossen Oberflächen, sowie ein Thermometer. Zwecks Erreichung constanter Temperaturen befand sie sich in einem Wasserbade bez. in schmelzendem Schnee oder Eis. Zugleich mit der Messung der Depolorisationszeiten wurde die von dem Thermometer angegebene Temperatur notirt.

Nach Zusammensetzung der Zelle besteht zwischen der grossen und der kleinen Electrode oft eine bedeutende electromotorische Differenz, welche nach 24stündigem Kurzschluss bis auf einen ganz geringen Rest verschwindet. Um dem Einflusse dieser Eigenkräfte zu entgehen, wurde die Zeit beobachtet, innerhalb deren die Polarisation von 0,20 bis 0,10 Volt abnimmt.

Da die nach 24stündigem Kurzschlusse noch vorhandenen Potentialdifferenzen zwischen der grossen und den kleinen Electroden meist unter 0,01 Volt lagen und selten den Betrag von 0,03 Volt erreichten, so kann man annehmen, dass auf den Verlauf der Depolarisation bis auf 0,10 Volt herab ihr Vorhandensein von keinem Einfluss war.

Polarisationsspannung und Schaltungsweise.

Polarisirt wurde stets mit einer electromotorischen Kraft, welche 0,20 Volt ein wenig übertraf.

Von den Punkten *a* und *b* des Widerstandes *W* (vgl. Tafel), welcher einen Accumulator schloss, war der polarisirende Strom abgezweigt und führte durch einen Unterbrecher *U* zu den Näpfen 1 und 2 einer aus Paraffin hergestellten Wippe *W* von 8 Näpfen. Zwischen 3 und 4 lag das Capillarelectrometer, zwischen 5 und 6 die Polarisationszelle, während die Näpfe 7 und 8 metallisch miteinander verbunden waren. Durch passende Bügel waren entweder 5 mit 3 und 6 mit 4 oder 5 mit 4 und 6 mit 3 verbunden, je nachdem die kleine Electrode der Zelle kathodisch oder anodisch polarisirt werden sollte. Durch einen zweiten, in den Näpfen 3 und 4 beweglichen Bügel wurden 3 und 4 entweder mit 7 und 8 oder mit mit 1 und 2 verbunden und hierdurch Zelle und Electrometer

entweder kurzgeschlossen oder mit der polarisirenden electromotorischen Kraft in Verbindung gesetzt.

Die Dauer der Polarisation betrug meist 10 Secunden und 1 Minute, in wenigen Fällen 2 Minuten.

Die Depolarisation begann, sobald im Unterbrecher *U* die metallische Verbindung von Napf 11 mit 9 und 12 mit 10 aufgehoben wurde.

Beobachtungsmethode der Depolarisation.

Es wurden die Zeiten beobachtet, zu denen der Meniscus des Capillarelectrometers durch die einzelnen Theilstriche des Ocularmikrometers ging. Trägt man die den Mikrometer-Theilstrichen entsprechenden electromotorischen Kräfte als Abscissen, die zugehörigen Zeiten als Ordinaten auf, so erhält man eine Curve, aus welcher die Zeit zu entnehmen ist, innerhalb deren die Polarisation von 0,20 Volt bis auf 0,10 Volt herabsinkt.

Diese Zeit ist in den Tabellen als Depolarisationsdauer angegeben und als Maass für die Geschwindigkeit der Depolarisation benutzt.

Nach jeder Beobachtung an allen Electroden wurde die Zelle mindestens 20 Minuten lang kurz geschlossen. Während dieser Zeit verschwanden die etwa noch vorhandenen Reste der Polarisation vollständig, wie durch wiederholte Untersuchung nachgewiesen wurde.

Hatte der Kurzschluss nicht lange genug gedauert, so war durch Summation der Polarisationsreste jede folgende beobachtete Depolarisationszeit grösser als die vorhergehende.

Vor Beginn jeder Ablesung wurden Zelle und Electrometer miteinander verbunden, wodurch das Electrometer zuerst rasch, dann langsamer seine Ruhelage verliess. Innerhalb einer Minute war eine constante Einstellung erreicht, welche die Potentialdifferenz zwischen der grossen und kleinen Electrode angab.

Die Zeitmessungen geschahen mittels eines Metronoms, dessen Laufgewicht so eingestellt war, dass die Schläge in Zwischenräumen von einer Secunde erfolgten.

Beschaffenheit der Electrodenoberfläche.

Die Beobachtungen an Hg- und Pt-Electroden ergaben zunächst, dass die Depolarisationszeiten von möglichst gleichartig behandelten, in derselben Zelle befindlichen Electroden nicht die nämlichen waren. Waren die absoluten Werthe der beobachteten Zeiten auch verschieden, so zeigten doch sämmtliche Electroden qualitativ ohne Ausnahme dasselbe Verhalten. Sodann waren zeitliche Veränderungen zu bemerken. Beispielsweise betrug die kathodische Depolarisationsdauer eines amalgamirten Platindrahtes in einer 0,05 normalen $MgSO_4$-Lösung gleich nach dem Amalgamiren 7,0 Sec. und sank im Laufe von 15 Tagen bis auf 1,2 Secunden herab. Pt-Electroden in 0,05 normaler Na_2SO_4-Lösung besassen unmittelbar nach dem Ausglühen sehr kurze Depolarisationszeiten, die zuerst schnell, dann langsamer zunahmen. In einem Falle betrug die kürzeste Zeit 8,0 Secunden, wuchs im Verlaufe von 5 Stunden auf 12,5 Secunden und erreichte im Laufe der nächsten 4 Tage den Betrag von 27 Secunden. Mit den Messungen wurde daher immer erst dann begonnen, wenn diese beschriebenen Veränderungen nur noch langsam vor sich gingen.

Einfluss der Grösse der Electrodenoberfläche.

In jeder Zelle befanden sich gewöhnlich 4 Electroden von verschieden grosser Oberfläche, welche zwischen 8,01 mm^2 und 20,30 mm^2 schwankte. Es war in keinem Falle ein merkbarer Einfluss der Grösse der Oberfläche zu erkennen.

Einfluss der Dauer und Art der Polarisation.

Von bedeutendem Einflusse dagegen war die Dauer der Polarisation. In den Tabellen 2 und 6 sind die Depolarisationszeiten — d. h. die Zeiten, innerhalb deren die Polarisation von 0,20 Volt auf 0,10 Volt sinkt — zusammengestellt nach einer Polarisationsdauer von 10 Secunden und 1 Minute. Man ersieht, dass

1. sowohl für kathodische als auch für anodische Depolarisation die Vermehrung der Polarisationsdauer eine Zunahme der Depolarisationszeit im Gefolge hat (vgl. Tab. 6 für Pt-Electroden);

2. dass bei gleicher Dauer der Polarisation die anodische Polarisation stets langsamer verschwindet als die kathodische und dass diese Verhältnisse innerhalb der benutzten Temperaturen überall bestehen (vgl. Tab. 3 und 6).

Einfluss der Temperatur.

Die Erhöhung der Temperatur bewirkt, dass sowohl anodische als kathodische Depolarisationszeiten abnehmen, also die Depolarisations-Geschwindigkeiten wachsen, wie ebenfalls die Angaben der Tab. 1 und 6 erkennen lassen. Für Platinelectroden ist dieser Satz bei kathodischer und anodischer Polarisation nachgewiesen, während dieser Nachweis für die anodische Depolarisation amalgamirter Platindrähte nicht gelang. Eine solche Polarisation der letzteren Electroden veranlasst besonders bei höherer Temperatur häufig die Bildung von festem Quecksilbersalz, welches auf der Oberfläche der Electrode haftet und dieselbe hierdurch unbrauchbar macht. Daher sind Hg-Electroden nur bei Zimmertemperatur anodisch polarisirt worden.

Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Electrolyten.

Um den Einfluss zu erkennen, welchen die chemische Beschaffenheit des Electrolyten ausübt, wurden Hg-Electroden untersucht in H_2SO_4, $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $NaCl$, Na_2CO_3 $NaOH$, $NaC_2H_3O_2$, NaJ und $NaBr$-Lösungen, Pt-Electroden in Lösungen der genannten Na-Salze sowie in H_2SO_4 und in HCl-Lösung. Sämmtliche Lösungen waren 0,05 normal.

Die Thatsache tritt hervor, dass mit wenigen Ausnahmen die Depolarisations-Geschwindigkeit von Pt-Electroden in diesen Lösungen eine geringere ist als die von Hg-Electroden.

Die Depolarisations-Geschwindigkeiten sind nahezu gleich für die kathodische Polarisation von Hg-Electroden in Lösungen von $Na_2\,CO_3$, $NaOH$, $NaBr$, NaJ und die gleichsinnige Polarisation von Pt-Electroden in Lösungen von Na_2CO_3 und $NaOH$.

Einfluss beigefügten Metallsalzes.

Die Depolarisations-Geschwindigkeit wird stark erhöht, wenn man dem Electrolyten eine geringe Menge desjenigen

Salzes zufügt, welches mit dem Electrolyten die Säure gemein hat und dessen Basis das Metall der Electrode ist. Ein solches Salz soll in folgendem kurz als „Metallsalz" bezeichnet werden. In den Tab. 4 und 5 findet sich eine Zusammenstellung von Depolarisationszeiten für Hg- und Pt-Electroden vor und nach dem Zusatze von Metallsalz. Durch diesen Zusatz ist in allen Fällen die kathodische Depolarisationszeit kleiner als 1 Secunde geworden. Die anodische Depolarisation von Hg-Electroden konnte unter diesen Umständen nicht überall beobachtet werden, da eine Polarisation der Electrode bis 0,20 Volt nicht mehr erfolgte. Für Platin-Electroden ist der Einfluss des Metallsalzes nur in HCl- und H_2SO_4-Lösung nachgewiesen.

Theoretische Betrachtungen.

Wir wollen es versuchen, diese beobachteten Thatsachen einheitlich zusammenzufassen und benutzen als Leitfaden die Leitungsstromtheorie[1]) der Polarisation.

Diese Theorie geht davon aus, dass in dem Electrolyten das Metall der Electroden in Lösung geht, sodass der Electrolyt einen Gehalt an Metallsalz besitzt. Dieses Metallsalz wird auf der Oberfläche der Electrode verdichtet, und zwischen der Oberflächendichtigkeit und der Dichtigkeit im Inneren des Electrolyten findet ein Gleichgewichtszustand statt. Die mitgetheilten Beobachtungen beziehen sich auf Zellen, deren eine Electrode sehr klein gegen die andere ist. Wird eine polarisirende Kraft angelegt, so wird die Oberflächendichtigkeit des Metallsalzes an der kleinen Electrode auf den Werth Γ gebracht, während an der grossen der ursprüngliche Werth Γ_0 erhalten bleibt.

Bedeuten nun u und u_0 die Dichtigkeiten des Metallsalzes im Innern, welche mit Γ und Γ_0 im Gleichgewicht stehen, so ist die Polarisation x die electromotorische Kraft eines Concentrationsstromes mit dem Concentrationsverhältniss u_0/u, also

$$(1) \qquad x = C \log \text{nat} \frac{u_0}{u}.$$

---

1) Warburg, Wied. Ann. **41.** p. 1. 1890.

Eine kathodische Polarisation fällt Metall auf der Electrode aus und vermindert die Concentration des Metallsalzes, sodass um die polarisirte Electrode ein an Metallsalz armer Hof entsteht.

Durch anodische Polarisation dagegen wird neues Salz gebildet und es tritt um die polarisirte Electrode ein an Metallsalz reicher Hof auf.

Nach Entfernung der polarisirenden Kraft besteht der Vorgang der Depolarisation darin, dass nach vorangegangener kathodischer Polarisation sowohl Neubildung von Salz eintritt, als auch durch Diffusion aus dem Innern des Electrolyten in den an Metallsalz armen Hof neues Metallsalz in denselben gelangt.

Der durch anodische Polarisation hervorgerufene salzreiche Hof wird dagegen nur durch Diffusion des Metallsalzes in den Electrolyten hinein zerstört.

Die Depolarisation findet auch statt während der Dauer der Polarisation, und die Folge ist, dass der polarisirende Strom niemals ganz verschwindet, sondern ein Reststrom bestehen bleibt, welcher je nach der Art der Polarisation das an die Electroden gelangende Salz fortdauernd zerlegt oder neues Salz bildet.

Diese Anschauung erklärt sofort die Thatsache, dass die kathodische Polarisation schneller verschwindet als die anodische, denn im ersten Falle bringen Neubildung von Salz und Diffusion, im zweiten nur allein die Diffusion den durch Polarisation erzeugten Hof zum Verschwinden.

Je länger die Polarisation gedauert hat, desto grösser wird der erzeugte Hof und eine desto längere Zeit ist zur Zerstörung desselben erforderlich, wie sich das darin ausspricht, dass mit der Dauer der Polarisation die Depolarisationszeit zunimmt (vgl. Tab. 2 u. 6).

Ein Zusatz von Metallsalz zum Electrolyten nähert die Electroden dem Zustande einer unpolarisirbaren Electrode und die kathodische Polarisation verschwindet schneller als wenn bei gleicher Dauer der Polarisation dieser Zusatz fehlt (vgl. Tab. 4 u. 5). Der polarisirende Strom vermag in diesem Falle nur einen kleinen Hof zu erzeugen, welcher nach Entfernung der polarisirenden Kraft schnell wieder verschwindet.

Bei einem sehr hohen Gehalt an Metallsalz gelingt es überhaupt nicht, einen Hof durch Polarisation hervorzubringen, da aus einer solchen Lösung die Verdichtung des Salzes auf der Oberfläche der Electroden schnell und reichlich stattfindet.

Die anodische Depolarisation in Electrolyten, welchen Metallsalz zugesetzt war, konnte für Hg-Electroden nicht untersucht werden, da dieselben sich bis zu 0,20 Volt nicht polarisiren liessen und nicht selten durch Bildung festen Salzes eine chemische Veränderung ihrer Oberfläche erfuhren. Die Pt-Electroden lieferten unter diesen Bedingungen schwankende Resultate, aus denen keine Schlüsse gezogen werden konnten.

Die Zunahme der kathodischen Depolarisations-Geschwindigkeit mit wachsender Temperatur (vgl. Tab. 1 u. 6) lässt sich eines Theiles darauf zurückführen, dass die Diffusionscoëfficienten des Metallsalzes bei höherer Temperatur einen grösseren Werth haben; anderen Theiles ist bei höherer Temperatur der Gehalt des Electrolyten an Metallsalz ein grösserer als bei niederer wegen der mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit des Metalles der Electroden. Ein höherer Gehalt an Metallsalz erhöht die Depolarisations-Geschwindigkeit, sodass beide Ursachen zu einem schnelleren Verschwinden der Polarisation bei hoher Temperatur zusammenwirken.

Als Erklärung für die Zunahme der anodischen Depolarisations-Geschwindigkeit mit der Temperatur lässt sich einstweilen nur die Zunahme des Diffusionscoëfficienten mit wachsender Temperatur anführen.

Endlich bleiben noch zu erklären die nahezu gleichgrossen Depolarisations-Geschwindigkeiten von Hg-Electroden in Lösungen von Na_2CO_3, NaOH, NaBr, NaJ und von Pt-Electroden in Lösungen von Na_2CO_3 und NaOH (vgl. Tab. 1, 2 u. 6).

Diese Erscheinung geht wohl darauf zurück, dass sich HgNa bez. PtNa bilden; nach dieser Anschauung ist die Polarisation die electromotorische Kraft zwischen schwach Na-haltigem Quecksilber bez. Platin und den reinen Körpern, welche in die benutzten Electrolyten eintauchen. Der Verfall der Polarisation ist bedingt durch die in wässeriger Lösung sehr schnell erfolgende Zersetzung von HgNa bez. PtNa.

Bei der anodischen Polarisation von Pt in Na_2CO_3- und NaOH-Lösungen wird sich ein Pt-Na-Doppelsalz bilden, dessen

Diffusion in den Electrolyten das langsame Verschwinden der Polarisation verursacht.

Die Polarisation von Hg-Electroden in NaCl-Lösung muss einer Veränderung des Gehaltes des Electrolyten an HgCl zugeschrieben werden, wie sowohl aus der Grösse der Depolarisationszeiten gefolgert werden kann (vgl. Tab. 1 u. 2), als auch aus dem Umstande, dass Zusatz von HgCl zu NaCl-Lösung die Depolarisations-Geschwindigkeit vergrössert (vgl. Tab. 4).

Die geringen Depolarisations-Geschwindigkeiten von Pt-Electroden in NaBr- und NaJ-Lösungen (vgl. Tab. 6) führen zu der Anschauung, dass die Aenderung des Gehaltes des Electrolyten an Pt-Salz das die Polarisation Bedingende ist.

In denjenigen Electrolyten, in denen sich Metallsalz bilden kann, hatten wir für die Polarisation den Ausdruck (1) gefunden:

$$x = C \log \operatorname{nat} \frac{u_0}{u}, \tag{1}$$

wo u_0 und u die mit den Oberflächendichtigkeiten des Metallsalzes an der grossen und kleinen Electrode im Gleichgewichte stehenden Dichtigkeiten des Metallsalzes im Innern des Electrolyten bedeuten.

Wäre u als Function der Zeit bekannt, so liesse sich während der Depolarisation die in jedem Augenblicke vorhandene Polarisation angeben. Eine diesem Zwecke entsprechende Annahme über die Abhängigkeit von u von der Zeit ist

$$\frac{du}{dt} = \alpha (u_0 - u), \tag{2}$$

welche durch Integration ergiebt:

$$u = u_0 - (u_0 - u_1)\, e^{-\alpha t}. \tag{3}$$

Hier bedeutet u_1 den Werth von u zur Zeit $t = 0$, also bei Beginn der Depolarisation.

Durch Einführung von (3) in (1) erhält man

$$x = C \log \operatorname{nat} \left\{ \frac{u_0}{u_0 - (u_0 - u_1)\, e^{-\alpha t}} \right\}$$

oder

$$x = - C \log \operatorname{nat} \left\{ 1 - \left(1 - \frac{u_1}{u_0}\right) e^{-\alpha t} \right\}.$$

Nennen wir V die polarisirende Kraft, so ist für

$$t = 0 \text{ auch } x = 0,$$

also

$$V = -C \log \text{nat} \frac{u_1}{u_0},$$

$$\frac{u_1}{u_0} = e^{-\frac{V}{C}}.$$

Setzt man

$$e^{-\frac{V}{C}} = 1 - b,$$

so wird

$$-C = \frac{V}{\log \text{nat}(1-b)}$$

und wenn man zugleich die natürlichen Logarithmen durch die Briggs'schen ersetzt:

$$x = V \frac{\log\{1 - b e^{-\alpha t}\}}{\log(1-b)}. \tag{4}$$

Diese Gleichung (4) stellt während der Depolarisation die in jedem Augenblicke vorhandene Polarisation dar. Es gilt, dieselbe an der Erfahrung zu prüfen.

Zu diesem Zwecke sind aus den in Tab. 7 unter Beob. mitgetheilten Beobachtungsreihen jeweils zwei Beobachtungen gewählt, aus diesen die Constanten b und α bestimmt und mit diesen Constanten dann sämmtliche Beobachtungen rückwärts berechnet. Die unter Rechn. enthaltenen Resultate zeigen durchweg eine gute Uebereinstimmung mit Beob., wie an den geringen, unter B-R verzeichneten Werthen zu erkennen ist.

Die Depolarisation ist bereits von Bernstein[1]) und M. Krieg[2]) untersucht mittels des von Bernstein construirten Rheotoms. Der grösste Theil dieser Versuche ist mit den in der vorliegenden Arbeit mitgetheilten nicht vergleichbar, da Bernstein und Krieg die Abnahme der Polarisation im geschlossenen Kreise untersuchten.

Bernstein hat untersucht, ob die Abnahme der Polarisation als Function der Zeit darstellbar ist durch die Annahme,

---

1) Bernstein, Pogg. Ann. **155.** p. 177. 1875.

2) Krieg, Beiträge zum zeitlichen Verlauf der galvanischen Polarisation. Inaugural-Dissertation, Halle 1884.

dass die Abnahme der Polarisation in jedem Augenblicke proportional ist der zu dieser Zeit t vorhandenen Polarisation x. Mathematisch wird diese Hypothese ausgedrückt durch die Gleichung:

$$-\frac{dx}{dt} = \varkappa x,$$

$$\log \operatorname{nat} x = -\varkappa t + C,$$

für $t = 0$ wird $x = V$,

$$\log \operatorname{nat} V = C$$

$$\log \operatorname{nat} \frac{V}{x} = \varkappa t. \tag{5}$$

Die Grösse $\varkappa$ nennt Bernstein die Abgleichungsconstante und diese ist von Bernstein und Krieg in einer grossen Zahl von Fällen gemessen. Nach Gleichung (5) sollte während der Depolarisation die Polarisation als Function der Zeit durch eine logarithmische Linie dargestellt werden. Beide Forscher kommen zu dem Resultate, dass dies nur in den ersten Momenten der Fall ist, und dass bei längerer Dauer des Versuches die beobachtete Curve von der logarithmischen abweicht, indem sie langsamer zur Abscisse sinkt.

Nur wenige Beobachtungen von Krieg beziehen sich auf das Verschwinden der Polarisation im offenen Zustande der polarisirten Zelle. Diesen ist Beobachtung Nr. 96[1]), welche sich auf Ni-Electroden in KCl-Lösung bezieht, entnommen, und unter Benutzung der von Krieg angegebenen Umdrehungszeit des Rheotoms und der Angabe, dass die polarisirende Kraft 1,6 Daniell betrug, in den beiden ersten Columnen der Tabelle (Nr. 8) wiedergegeben. Hierbei ist ein Daniell = 1,10 Volt gesetzt worden. In der dritten Columne findet sich die Grösse $\varkappa$ nach Bernstein, aus deren Inconstanz zu schliessen ist, dass für die Depolarisation der offenen Zelle die von Bernstein gegebene Gleichung (5) nicht erfüllt ist.

Aus den Beobachtungen Nr. 2 und 4 wurden die Constanten b und α der Formel (4) bestimmt und die Beobachtung Nr. 3 mit denselben berechnet.

Dieser unter Rechn. aufgeführte Werth liegt so nahe an dem beobachteten Werthe Beob., dass die Darstellung der

1) Krieg, Inaugural-Dissertation p. 39.

Krieg'schen Beobachtungsreihe durch Formel (4) als gelungen anzusehen ist.

Resultate.

1. Die Grösse der polarisirten Electrode, solange diese klein bleibt gegen die andere Electrode, hat keinen Einfluss auf die Depolarisation.

2. Die Geschwindigkeit der Depolarisation nimmt ab mit zunehmender Dauer der vorangegangenen Polarisation (für Hg-Electroden vgl. Tab. 2, für Pt-Electroden vgl. Tab. 6).

3. Bei ungeänderter Dauer der Polarisation nimmt die Depolarisations-Geschwindigkeit mit wachsender Temperatur zu (vgl. Tab. 1 u. 6).

4. Löst man in dem Electrolyten ein Salz auf, dessen Säure mit der des Electrolyten übereinstimmt, dessen Basis das Metall der Electroden ist („Metallsalz"), so wird die kathodische Depolarisations-Geschwindigkeit erhöht (vgl. Tab. 4 u. 5).

5. Die Depolarisations-Geschwindigkeit von Pt-Electroden ist mit einer gleich zu erwähnenden Einschränkung geringer als die von Hg-Electroden in dem nämlichen Electrolyten (vgl. Tab. 1, 2, 3 mit 6).

6. Quecksilberelectroden in Lösungen von NaOH, Na_2CO_3, NaBr und NaJ und Platinelectroden in Lösungen von NaOH und Na_2CO_3 haben nahezu gleiche Depolarisations-Geschwindigkeiten für kathodische Polarisation (vgl. Tab. 1 mit 6).

7. In allen untersuchten Fällen verschwindet die anodische Polarisation langsamer als die kathodische (vgl. Tab. 3 u. 6).

8. In denjenigen Electrolyten, in welchen sich ein Salz bildet, dessen Basis das Metall der Electroden ist und dessen Säure mit der des Electrolyten übereinstimmt, wird während der Depolarisation die in jedem Augenblicke vorhandene Polarisation x durch die Formel

$$x = F\frac{\log(1 - b\,e^{-\alpha t})}{\log(1 - b)}$$

dargestellt, wo F die polarisirende Kraft und b und α zwei Constante bedeuten (vgl. Tab. 7).

Tabelle 1.

Einfluss der Temperatur auf die kathodische Depolarisation von Hg-Electroden. (Dauer der Polarisation 10 Sec.)

Electrolyt		H_2SO_4		Na_2SO_4		$NaNO_3$		NaCl		Na_2CO_3		NaOH		NaBr		NaJ		$NaC_2H_3O_2$		$MgSO_4$		$Mg(NO_3)_2$	
Oberfläche d. Electroden in mm²	grosse	2290,20		2642,10		2642,10		2551,80		2642,10		2551,80		2642,10		2290,20		2642,10		2642,10		2290,20	
	kleine	10,45		12,60		10,30		9,00		14,10		9,00		12,50		14,80		9,80		9,20		13,80	
		t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.
		12,7	16,0	5,8	24,6	12,0	16,0	1,0	5,7	12,0	3,0	1,7	0,8	0,5	1,2	1,5	0,8	1,2	7,1	0,0	22,3	0,0	11,4
		18,7	11,4	18,5	17,7	21,3	14,2	16,0	4,3	21,0	2,0	20,5	0,7	19,5	0,8	20,0	0,8	21,9	3,0	21,0	11,5	20,5	5,5
		49,0	3,6	41,0	7,1	49,0	4,1	43,2	2,1	51,0	0,6	42,0	0,7	34,0	0,7	50,0	0,7	47,0	1,1	41,3	6,9	44,5	2,6

Tabelle 2.

Einfluss der Polarisationsdauer auf die kathodische Depolarisation von Hg-Electroden bei Zimmertemperatur.

Electrolyt		H_2SO_4		$NaNO_3$		NaCl		Na_2CO_3		NaOH		NaBr		NaJ		$NaC_2H_3O_2$		$MgSO_4$		$Mg(NO_3)_2$	
Electoden-oberfläche in mm²	grosse	2290,20		2642,10		2551,60		2642,10		2551,80		2642,10		2290,20		2642,10		2642,10		2290,20	
	kleine	10,48		12,60		9,00		14,10		9,00		12,50		14,80		9,80		9,20		13,80	
		t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.
10 Sec. kathod.		18,7	11,4	21,3	14,2	18,3	3,1	22,0	1,0	20,5	0,7	19,5	0,8	20,0	0,8	19,0	4,1	19,0	15,9	23,3	5,5
1 Min. „		19,0	37,3*	18,3	36,9	18,5	12,7	22,0	1,1	20,0	0,7	19,8	0,8	20,5	0,8	20,0	11,4*	21,0	37,4	23,9	8,5

* Die Polarisationsdauer betrug 2 Minuten.

Tabelle 3.

Hg-Electroden, Unterschied der Depolarisations-Geschwindigkeiten nach voraufgegangener kathodischer oder anodischer Polarisation.
(Dauer der Polarisation jeweils 10 Secunden.)

Electrolyt		Na_2SO_4		$NaNO_3$		$NaC_2H_3O_2$		$MgSO_4$		$Mg(NO_3)_2$	
Electroden-oberfläche in mm^2	grosse	2642,10		2642,10		2642,10		2642,10		2290,20	
	kleine	12,60		10,30		9,80		9,20		13,80	
		t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.
10 Sec. kathod.		22,0	18,3	20,1	16,1	19,5	3,7	23,0	8,6	20,5	5,5
10 Sec. anod.		21,4	26,8	20,5	21,4	19,4	26,4	24,0	17,3	22,1	11,9

Tabelle 4.

Der Einfluss beigefügten Metallsalzes für Hg-Electroden bei einer kathodischen Polarisationsdauer von 10 Secunden.
Die mit Metallsalz versetzten Lösungen von $MgSO_4$, Na_2SO_4, H_2SO_4, $NaCl$, $NaC_2H_3O_2$ waren kalt gesättigt mit Hg_2SO_4 bez. Hg_2Cl_2 und $Hg(C_2H_3O_2)_2$. Die Lösungen von $Mg(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ enthielten auf 100 ccm 0,05 g $HgNO_3$.

Electrolyt	Concentration	ohne Metallsalz		mit Metallsalz	
		t^0	Sec.	t^0	Sec.
$MgSO_4$	0,025 n	19,0	11,0	20,7	< 1*
$MgNO_3$	0,035	19,5	9,7	19,0	< 1
Na_2SO_4	0,050	21,0	17,4	22,0	< 1
$NaNO_3$	0,050	20,1	12,2	19,9	< 1
$NaC_2H_3O_2$	0,050	19,5	3,7	20,0	< 1
$NaCl$	0,050	19,0	8,0	19,5	< 1
H_2SO_4	0,050	19,5	6,3	20,0	< 1

* < 1 bedeutet, dass die Depolarisationsdauer von 0,20 bis 0,10 Volt unter 1 Secunde liegt.

Tabelle 5.

Der Einfluss beigefügten $PtCl_4 + 2\,HCl$ bez. $PtSO_4$ bei kathodischer Polarisationsdauer von 10 Secunden für Pt-Electroden.

Electrolyt	Concentration	ohne Metallsalz		mit Metallsalz	
		t^0	Sec.	t^0	Sec.
HCl	0,05 n	19,0	14,9	14,0	6,6
H_2SO_4	0,05	19,0	12,9	14,0	3,0

Tabelle 6.

Einfluss der Temperatur, der Polarisationsdauer und Feststellung des Unterschiedes zwischen kathodischer und anodischer Depolarisation für Pt-Electroden.

Sämmtliche Lösungen sind 0,05 normal.

Electrolyt	Electrodenoberfläche		Polarisationsdauer.							
			10 Secunden				1 Minute			
	grosse	kleine	kathodisch		anodisch		kathodisch		anodisch	
0,05 *n*.	in mm²	in mm²	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.	t^0	Sec.
H_2SO_4	3025,0	12,8	0,5	23,0	1,0	90,1	1,0	33,9	2,3	159,0
			21,0	14,3	17,0	42,3	18,4	17,4	17,0	120,7
			41,0	4,9	42,5	8,9	41,0	7,4	41,0	19,6
Na_2SO_4	3308,3	17,4	2,8	48,2	0,0	175,5	4,0	79,0	0,0	334,2
			14,0	26,3	18,0	116,1	14,5	38,6	19,3	274,7
			42,5	9,3	46,0	22,9	38,5	17,8	42,5	27,0
$NaNO_3$	3308,3	16,5	9,3	39,3	8,5	167,2	9,8	48,9	8,5	260,4
			19,2	28,0	18,9	61,3	17,5	40,9	19,5	197,3
			36,0	23,1	35,0	39,0	40,0	36,4	34,7	55,7
Na_2CO_3	3306,3	13,2	8,0	4,4	8,3	86,0	9,0	4,9	8,5	146,6
			16,5	2,0	17,3	33,4	16,5	2,3	18,0	48,3
			38,2	0,8	37,3	11,2	—	—	41,0	17,5
NaOH	3306,3	18,6	8,5	1,1	8,5	128,4	8,6	11,3	8,5	206,3
			16,5	0,8	17,6	66,2	16,5	8,1	18,8	111,6
			38,2	0,8	37,3	20,8	43,5	5,1	44,0	27,4
HCl	3306,3	15,9	0,5	49,3	3,0	182,6	2,0	100,2	1,0	285,3
			14,5	36,2	16,5	106,9	16,8	78,5	16,9	226,0
			38,0	13,1	38,0	25,5	41,0	25,0	36,0	40,7
NaCl	3025,0	9,2	10,0	50,8	8,8	395,1	9,5	85,0	8,5	840,4
			18,7	31,3	20,0	182,0	17,3	63,9	19,4	460,5
			40,0	18,6	42,0	48,8	41,8	26,3	48,0	65,0
NaBr	3306,3	11,4	10,0	68,4	8,8	171,7	9,0	161,0	8,5	256,9
			18,9	38,3	19,0	154,0	17,3	94,6	19,0	229,0
			43,2	26,0	48,0	113,4	45,0	43,0	38,0	169,5
NaJ	2541,3	13,8	0,5	71,0	—	—	0,2	168,0	—	—
			19,3	62,0	—	—	20,9	112,0	—	—
			50,0	40,0	—	—	52,0	96,0	—	—

Tabelle 7.[1])

Vergleich zwischen den beobachteten und den nach Formel (4) berechneten Werthen der Polarisation.

Aus den den unterstrichenen Zeiten zugehörenden Beobachtungen sind die Constanten b und α berechnet worden.

I. Platin-Electroden.

Pt-Electroden in NaJ.
10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 19{,}3^0$
$b = 0{,}9970$; $\alpha = 0{,}0009975$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,205	0,205	±0,000
1	0,196	0,195	+0,001
4	0,176	0,176	±0,000
9	0,155	0,156	−0,001
18	0,137	0,137	±0,000
32	0,120	0,119	+0,001
56	0,102	0,101	+0,002
98	0,083	0,083	±0,000
140	0,068	0,071	−0,003

Pt-Electroden in NaJ.
1 Min. kathod. pol.; $t^0 = 20{,}9^0$
$b = 0{,}99495$; $\alpha = 0{,}0006266$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,205	0,205	±0,000
2	0,196	0,196	±0,000
8	0,176	0,178	−0,002
21	0,155	0,156	−0,001
41	0,137	0,136	+0,001
69	0,120	0,118	+0,002
108	0,103	0,103	±0,000
156	0,083	0,090	−0,007
220	0,068	0,078	−0,010

Pt-Electroden in NaBr.
10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 18{,}0^0$
$b = 0{,}99170$; $\alpha = 0{,}0024908$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,206	0,206	±0,000
1	0,200	0,195	+0,005
4,8	0,173	0,168	−0,005
10	0,147	0,147	±0,000
19	0,126	0,125	+0,001
35	0,103	0,103	±0,000
62	0,084	0,082	+0,002

Pt-Electroden in HCl.
10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 14{,}5^0$
$b = 0{,}99715$; $\alpha = 0{,}0015437$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,202	0,202	±0,000
2	0,178	0,177	+0,001
5	0,157	0,157	±0,000
11	0,138	0,135	+0,003
20	0,119	0,117	+0,002
35	0,101	0,100	+0,001
63	0,081	0,081	±0,000
140	0,063	0,056	+0,007

1) In der Dissertation des Verfassers ist die Richtigkeit der mitgetheilten Formel noch durch den Abdruck weiterer 8 Beobachtungsreihen nachgewiesen. Dieselben betreffen die Depolarisation von Pt-Electroden in Lösungen von NaJ ($t^0 = 0{,}5^0$ und $t^0 = 50{,}0^0$) NaBr ($t^0 = 43{,}2^0$) HCl ($t^0 = 0{,}0^0$ und $t^0 = 38{,}0^0$) NaCl ($t^0 = 18{,}7^0$), sowie von Hg-Electroden in Lösungen von $MgSO_4$ ($t^0 = 0{,}0^0$ und $t^0 = 41{,}3^0$). Alle Lösungen sind 0,05 normal.

Pt-Electroden in Na_2SO_4.

10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 14{,}0^0$

$b = 0{,}99940$; $\alpha = 0{,}0009681$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,202	0,202	±0,000
1	0,176	0,176	±0,000
4	0,158	0,158	±0,000
7,5	0,139	0,132	+0,007
12	0,121	0,120	+0,001
25	0,101	0,101	±0,000
42	0,088	0,087	+0,001

Pt-Electroden in Na_2SO_4.

10 Sec. anod. pol.; $t^0 = 18{,}0^0$

$b = 0{,}99983$; $\alpha = 0{,}00011764$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,202	0,202	±0,000
3	0,176	0,176	±0,000
9	0,158	0,156	+0,002
25	0,139	0,134	+0,005
58	0,121	0,116	+0,005
110	0,101	0,101	±0,000
192	0,088	0,088	±0,000

Pt-Electroden in Na_2CO_3.

10 Sec. anod. pol.; $t^0 = 17{,}3^0$

$b = 0{,}98707$; $\alpha = 0{,}0035841$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,204	0,204	±0,000
1	0,194	0,193	+0,001
3	0,176	0,176	±0,000
8,2	0,156	0,149	+0,007
13	0,137	0,134	+0,003
24	0,120	0,111	+0,009
31	0,103	0,101	+0,002
45	0,086	0,086	±0,000
68	0,068	0,070	−0,002
79	0,054	0,064	−0,010

Pt-Electroden in H_2SO_4.

10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 23{,}0^0$

$b = 0{,}99919$; $\alpha = 0{,}0046530$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,505	0,505	±0,000
1	0,388	0,370	+0,018
2,2	0,324	0,320	+0,004
3	0,295	0,299	−0,004
5	0,268	0,265	+0,003
7	0,242	0,242	±0,000
10	0,218	0,218	±0,000
14	0,196	0,195	+0,001
19	0,177	0,175	+0,002
23	0,157	0,162	−0,005
31	0,137	0,142	−0,005
42	0,118	0,122	−0,004
59	0,101	0,101	±0,000
83	0,084	0,086	−0,002

II. Quecksilber-Electroden.

Hg-Electroden in $MgSO_4$.
10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 21,0^\circ$
$b = 0,99910$; $\alpha = 0,002973$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,208	0,208	±0,000
1	0,165	0,165	±0,000
2	0,153	0,154	−0,001
3	0,144	0,137	+0,007
6	0,124	0,119	+0,005
10	0,104	0,104	±0,000
15	0,089	0,092	−0,003

Hg-Electroden in $MgSO_4$.
1 Minute kathod. pol.; $t^0 = 21,0^\circ$
$b = 0,99790$; $\alpha = 0,001279$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,208	0,208	±0,000
2	0,181	0,181	±0,000
5,5	0,160	0,158	+0,002
11	0,142	0,140	+0,002
21	0,123	0,120	+0,003
34	0,104	0,105	−0,001
52	0,087	0,091	−0,004
75	0,073	0,080	−0,007

Hg-Electroden in $MgSO_4$.
10 Sec. anod. pol.; $t^0 = 24,0^\circ$
$b = 0,99640$; $\alpha = 0,003869$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,208	0,208	±0,000
1	0,181	0,181	±0,000
3	0,160	0,155	+0,005
6	0,142	0,134	+0,008
9	0,123	0,121	+0,002
15	0,104	0,104	±0,000
25	0,087	0,087	±0,000
40	0,073	0,056	+0,017

Hg-Electroden in NaCl.
10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 16,0^\circ$
$b = 0,99817$; $\alpha = 0,011061$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,202	0,202	±0,000
1,2	0,137	0,135	+0,002
2	0,120	0,120	±0,000
4,2	0,101	0,096	+0,005
7	0,088	0,083	+0,005
11	0,073	0,071	+0,002
16	0,058	0,058	±0,000
24	0,041	0,047	−0,006

Hg-Electroden in $NaNO_3$.
10 Sec. kathod. pol.; $t^0 = 21,3^\circ$
$b = 0,99775$; $\alpha = 0,003408$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,202	0,202	±0,000
1	0,176	0,172	+0,004
2	0,156	0,156	±0,000
4	0,136	0,137	−0,001
7,3	0,120	0,120	±0,000
13,5	0,101	0,101	±0,000
24	0,084	0,083	+0,001
41	0,067	0,067	±0,000
70	0,054	0,051	+0,003
110	0,039	0,038	+0,001

Hg-Electroden in $NaNO_3$.
10 Sec. anod. pol.; $t^0 = 20,5^\circ$
$b = 0,99948$; $\alpha = 0,001186$

Sec.	Beob. Volt	Rechn. Volt	B.-R. Volt
0	0,202	0,202	±0,000
1	0,176	0,170	+0,006
2	0,156	0,156	±0,000
4,5	0,136	0,137	−0,001
9	0,120	0,120	±0,000
20	0,101	0,100	+0,001
40	0,084	0,084	±0,000
71	0,067	0,067	±0,000
130	0,054	0,052	+0,002
214	0,039	0,040	−0,001

Tabelle 8.

$b = 0,99419$; $\alpha = 0,13090$.

Nr.	Sec.	Beob.$_{Volt}$	$x = \frac{\log \frac{B_1}{B_n}}{t_n}$	Rechn.$_{Volt}$ aus der Formel ber. $x = V \frac{\log(1 - b e^{-\alpha t})}{\log(1 - b)}$	$B - R$
1.	0,000	1,760	—	1,760	±0,000
2.	0,046	1,519	1,3902	1,518	+0,001
3.	0,092	1,374	1,1421	1,379	−0,005
4.	0,184	1,205	0,8941	1,205	±0,000

Vorliegende Arbeit wurde unternommen auf Veranlassung des Hrn. Hofrath Professor Dr. E. Warburg und nach seiner Berufung an die Universität Berlin ausgeführt unter der Leitung des Hrn. Professor Dr. G. Meyer. Es sei mir gestattet, zum Schlusse meinen beiden verehrten Herren Lehrern für ihre vielfachen Unterstützungen durch Rath und That sowie dem hiesigen Institutsdirector Hrn. Professor Dr. F. Himstedt für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Physikalisches Institut, Juli 1897.

(Eingegangen 8. Juli 1897.)

5. *Ueber die Grenzen des festen Zustandes;* *von G. Tammann.*

Im Folgenden soll, anknüpfend an eine frühere Arbeit[1]), die allgemeinste Form der Schmelzdruckcurve abgeleitet werden. Im Anschluss hieran soll dann eine einwurfsfreie Definition des festen Zustandes gegeben werden und das spontane Krystallisationsvermögen, sowie die Krystallisationsgeschwindigkeit discutirt werden. Die Kenntniss dieser beiden Factoren ist nöthig, um die Geschwindigkeit des Ueberganges einer unterkühlten Flüssigkeit in den festen Zustand beurtheilen zu können.

Die Schlüsse, die hier gezogen werden, widersprechen in mancher Beziehung den landläufigen Anschauungen. Trotzdem dieselben in manchem Punkte durch eine vielleicht zu kärgliche Erfahrung gestützt werden, glaubte der Verfasser doch dieselben veröffentlichen zu sollen, weil die lange Vorbereitung, welcher auf diesem Gebiete der Versuch bedarf, zur Einigung über die einzuschlagende Richtung zwingt.

Die Grenzcurve des festen Zustandes.

Bekanntlich tritt beim Schmelzpunkt eine discontinuirliche Aenderung des Volumens ein. Wählt man zur Darstellung des Volumen v die Temperatur T und den äusseren Druck p als Parameter, so besitzt die so gebildete thermodynamische Fläche eine Discontinuität, deren Projection auf der $p\,T$-Ebene die Schmelzdruckcurve ist. Führt man aber an Stelle des äusseren Druckes K den inneren Druck als Parameter ein, so wird die Fläche continuirlich. Dieser Satz, welcher unserer mangelhaften Kenntniss der Abhängigkeit des Volumens vom äusseren Druck wegen nicht scharf geprüft werden konnte, wird im Folgenden kurz als Continuitätssatz bezeichnet werden.

---

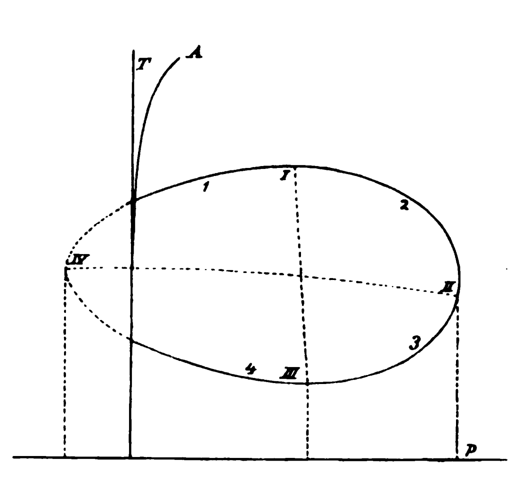
1) G. Tammann, Ztschr. f. physik. Chem. **21**. p. 17. 1896.

Bedeuten r die Schmelzwärme, v' und v'' die Volumina der Flüssigkeit und des festen Stoffes beim Schmelzpunkte T, so gilt bekanntlich die Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{r}(v' - v'').$$

Gilt ferner jener Continuitätssatz, so muss $v' - v''$, welche Differenz anfänglich bei geringen äusseren Drucken positiv ist, bei höheren Drucken ihr Vorzeichen wechseln. Die Schmelzdruckcurve muss also ein Maximum besitzen.

Bedeuten c' und c'' die specifischen Wärmen der Flüssigkeit und des festen Stoffes, so ist $dr/dT = c' - c''$. Nach dem maximalen Schmelzpunkt auf dem fallenden Ast der Schmelzdruckcurve nimmt r beständig ab und kann durch den Nullwerth gehen. Wird $r = 0$, so wird $dT/dp = \infty$. Die Tangente an der Schmelzdruckcurve in diesem Punkte ist senkrecht auf der Abscissenaxe.



Soweit war früher die Schmelzdruckcurve verfolgt worden, wir wollen jetzt dieselbe noch weiter verfolgen.

Wechselt r, welches bisher positiv war, sein Vorzeichen, so ist, da $v' - v''$ ebenfalls negativ ist, dT/dp positiv. Da die Schmelzdrucke über denjenigen Druck hinaus, für den $r = 0$ wird, nicht wachsen können, so müssen dieselben abnehmen, folglich, da dT/dp hier positiv ist, müssen auch die Schmelztemperaturen abnehmen und zwar bis $v' - v''$ aus negativen in positive Werthe übergeht. Dann wird dT/dp negativ und mit fallendem Druck steigen die Schmelzpunkte.

Vorstehendes Diagramm giebt eine Anschauung über den Verlauf der Schmelzdruckcurve. Die vier Quadranten der ge-

schlossenen Curve sind mit arabischen Zahlen bezeichnet. Für jeden derselben sind die Vorzeichen seiner Bestimmungsstücke zusammengestellt.

	r	$v'-v''$	$\frac{dr}{dT}$
1.	+	+	+
2.	+	−	+
3.	−	−	−
4.	−	+	−

Verfolgt man die Grenzcurve des festen Zustandes ins Gebiet der negativen Drucke hinein, so wird die offene Curve zu einer vollständig geschlossenen, was im Diagramm durch Punktirung angedeutet ist.

Die Grenzcurve in ihrer vollendetsten Gestalt ist eine vollständig geschlossene Curve, welche in dem Gebiet positiver Drucke das Gebiet der stabilen Zustände des festen Stoffes umschliesst. In den meisten Fällen wird dieselbe aber von der Temperaturaxe geschnitten. Das kann in den Quadranten 1 und 4, wie gewöhnlich $v' > v''$, eintreten, oder in den Quadranten 2 und 3, $v' < v''$ wie beim Wasser.

Ueber die Lage der Schmelzdruckcurve zur Druckaxe fehlt uns fast jegliche Erfahrung, doch bleibt die Möglichkeit je zweier Schmelzpunkte bei ein und demselben Druck offen, und somit auch die, dass sich die Dampfspannungscurven des festen und flüssigen Stoffes nicht nur beim ersten Schmelzpunkt, sondern noch einmal bei einer viel niedrigeren Temperatur, dem zweiten Schmelzpunkte, schneiden.

Im idealen Fall einer vollständig geschlossenen Schmelzdruckcurve hat man es mit vier ausgezeichneten Punkten, I, II, III und IV, deren Tangenten als bestimmende Ordinaten der Grenzcurve bezeichnet werden können, zu thun.

Das Gebiet der stabilen Zustände des festen Zustandes, umschlossen von der Grenzcurve, einer Gleichgewichtscurve, wird von einer wichtigen Curve, der kritischen, welche durch die Punkte II und IV geht, durchschnitten. Dieselbe ist im Diagramm durch Punktirung angedeutet. Diese Curve kann als Schnittlinie der Ebene pT mit der Fläche der Schmelzwärmen aufgefasst werden. Impft man eine, auf einen der Zustände oberhalb der kritischen Curve unterkühlte Flüssig-

keit mit dem festen Stoff, so steigt die Temperatur derselben, befindet sich die Flüssigkeit in einem Zustande unterhalb der kritischen Curve, so sinkt ihre Temperatur beim Erstarren. Längs der kritischen Curve ist die Schmelzwärme $r = 0$.

Widersprechend den gangbaren Ansichten ist bei sehr hohen Drucken ein Stoff nur im flüssigen Zustande stabil, und was noch eigenthümlicher ist, bei niedrigen Temperaturen, die weit unter den Schmelzpunkten des ersten Quadranten liegen, unterhalb denen des dritten und vierten Quadranten kann der flüssige Zustand wiederum der stabile sein.

Viele Stoffe treten im festen Zustande in zwei oder mehreren Modificationen auf. Soweit die Erfahrung reicht, besitzt die erste, stabilere Modification den höheren Schmelzpunkt und wahrscheinlich auch die grössere Schmelzwärme, und die grössere Volumendifferenz $v' - v''$. Dann wird die Grenzcurve der ersten Modification anfänglich die der zweiten überlagern. Bei sehr hohen Drucken kann es zu zweimaligem Durchschneiden der ersten Curve durch die zweite kommen. Diese beiden Schnittpunkte wird eine dritte Grenzkurve tangiren, nämlich die, welche die Gleichgewichte zwischen beiden Modificationen und der Flüssigkeit beschreibt, dieselbe muss von den beiden ersten Curven umhüllt werden. Schliesslich geht durch jene beiden Schnittpunkte noch die Curve, welche Gleichgewichte zwischen den beiden festen Modificationen angiebt; links von den Schnittpunkten wird dieselbe stabile, rechts zu höheren Drucken hin weniger stabile Gleichgewichtszustände beschreiben.

Falls die stabilste Modification zwei Schmelzpunkte bei demselben Druck besitzt, muss es auch für je zwei der verschiedenen Modificationen bei demselben Druck zwei Umwandlungspunkte geben.

Schneiden die Schmelzcurven der beiden Modificationen die Temperaturaxe, so braucht es die Umwandlungscurve nicht zu thun. Dieser Fall tritt gewöhnlich ein. Für viele Stoffe sind zwei oder mehr Modificationen, aber keine Umwandlungspunkte derselben bekannt; dieselben werden bei höheren Drucken liegen.

Definition des festen Zustandes.

Als charakteristisches Merkmal für den festen Zustand betrachtet man eine gewisse nicht näher bestimmte Grösse der inneren Reibung, welche jedenfalls so bedeutend sein muss, dass der Zeitraum, in welchem eine Aenderung der Form des Körpers unter dem Einfluss seines eigenen Gewichtes vor sich geht, recht erheblich ist.

Der Nachweis des Fliessens und Zusammenschweissens fester Stoffe durch W. Spring[1]), sowie die Auffindung flüssiger Krystalle durch O. Lehmann[2]) haben die alten Merkmale des festen Zustandes ganz unbrauchbar gemacht.

Darüber, ob ein Stoff sich im festen oder flüssigen Zustande befindet, kann man nur entscheiden, wenn man den Weg kennt, auf dem derselbe in den zu beurtheilenden Zustand gelangt ist. Ist auf diesem Wege, längs einer Isobare oder Isotherme eine discontinuirliche Aenderung seiner Eigenschaften eingetreten, so hat eine Zustandsänderung stattgefunden, die Flüssigkeit ist erstarrt oder der feste Stoff geschmolzen.

Construirt man über der (p, T) Ebene die Flächen beliebiger Eigenschaften des flüssigen Stoffes, sowie die des festen Stoffes, so werden je zwei Flächen, die sich auf eine Eigenschaft beziehen, einander in einer Linie schneiden. Die Projection dieser Schnittlinie der beiden Volumenflächen beginnt bei I und endet bei II, dieselbe ist im Diagramm durch Punktirung angedeutet. Je zwei dieser neutralen Punkte der Grenzcurve, wie I und II, werden durch eine Curve verbunden, längs der der Zustandswechsel ohne Aenderung der betreffenden Eigenschaft vor sich geht. So wird eine unterkühlte Flüssigkeit, wenn sie sich in einem Zustande entsprechend irgend einem Punkte der neutralen Volumcurve oberhalb der kritischen Curve befindet, ohne Volumenänderung in den festen Zustand übergehen. Dasselbe würde bei einer überhitzten Flüssigkeit, deren Zustand einem der Punkte auf der neutralen Curve unterhalb der kritischen entspricht, stattfinden.

---

1) W. Spring, Annales de Chim. et de Phys. (5) **22.** p. 170. 1881.
2) O. Lehmann, Wied. Ann. **40.** p. 401. 1890.

Die neutralen Curven verschiedener Eigenschaften können sich schneiden, doch müsste es ein ganz besonderer Zufall sein, wenn sich dieselben alle in einem Punkte schneiden. Nur in diesem, wohl nie eintretenden Falle würden für den Zustand entsprechend diesem merkwürdigen Schnittpunkte die Unterscheidungsmerkmale für den Zustandswechsel, bestehend in discontinuirlicher Aendernng der Eigenschaften, ihren Werth verlieren.

Legt man die Discontinuität der Eigenschaftsänderungen den Entscheidungen über fest und flüssig zu Grunde, so kommt man zum Schluss, dass nur krystallisirte Stoffe sich im festen Zustande befinden. Denn soweit die Erfahrung reicht, tritt nur bei der Bildung von Krystallen eine discontinuirliche Eigenschaftsänderung auf. Amorphe Stoffe sind als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten, weil ihre Eigenschaften, soviel bekannt, ausgehend von Zustandsgebieten gewöhnlicher Flüssigkeitsviscosität bis zu solcher hoher Sprödigkeit, sich continuirlich ändern.

Der feste Zustand ist ferner dadurch charakterisirt, dass in demselben, wenn auch nicht immer alle Eigenschaften, so doch ein Theil derselben von der Richtung abhängen, der flüssige aber durch Gleichheit jeder Eigenschaft in jeder Richtung.

Der feste Zustand ist der geordneter Bewegung, der flüssige und gasförmige Zustand sind die höchster Unordnung.

Amorphe Stoffe.

Sind amorphe Stoffe wirklich Flüssigkeiten von sehr grosser innerer Reibung, so dürfen dieselben keine Schmelzwärme besitzen. In der That fand Hittorf[1]), dass die Abkühlungscurve des flüssigen Selens, welches bei 50° hart wird, continuirlich ist. Eine Verzögerung der Abkühlung durch Freiwerden einer Erstarrungswärme findet nirgends, auch nicht beim Hartwerden, statt.

Die Viscosität unterkühlter Flüssigkeiten ändert sich beim Uebergang in den sogenannten amorphen Zustand augenscheinlich continuirlich. Gute Beispiele hierfür sind die Stoffe:

---

1) Hittorf, Pogg. Ann. **84.** p. 217. 1851.

Betol, Schmelzpunkt 95°, dieser Stoff wird bei nicht zu langsamem Abkühlen zwischen −10° und −20° ein hartes Glas. Ferner erstarren beim Abkühlen Salicin, Phenolphtaleïn, Amygdalin, Rohrzucker etc. leicht zu harten Gläsern.

Soweit unsere Erfahrung reicht, ist eine plötzliche Aenderung irgend einer Eigenschaft beim Glasigwerden unterkühlter Flüssigkeiten, die nicht zu den Gemengen gehören, unbekannt. Dagegen kennt man Gemenge, die wenigstens zum Theil krystallinisch sind und doch keine sprungweise Aenderung ihrer Eigenschaften aufweisen. Die Stoffe dieser Gruppe, wie z. B. Wachs, besitzen ebenfalls keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern erweichen allmählich, in einem flüssigen Magma enthalten sie aber krystallisirte Substanz. Die Isothermen und Isobaren dieser Stoffe besitzen aus naheliegenden Gründen bei den Drucken und Temperaturen, bei welchen die letzte Menge der krystallisirten Substanz verschwindet, einen Knick. In diesen Fällen tritt die Discontinuität erst in der Curve der Differentialquotienten auf; bei amorphen Stoffen fehlt dieselbe aber auch hier.

Der Schmelzpunkt der stabilsten Modification des festen Stoffes wird immer höher liegen als der Erweichungspunkt des amorphen Stoffes. Nach Wöhler[1]) schmilzt krystallisirte Lithofellinsäure bei 205° und wird bei 105—110° ein hartes amorphes Glas, Amygdalin vom Schmelzpunkt 200° wird bei 125—130° und Rohrzucker vom Schmelzpunkt 160° bei 90 bis 100° ein amorpher harter Stoff.

Das Volumen des amorphen Stoffes und seine specifische Wärme ist, wie bei Flüssigkeiten, grösser als die des festen Stoffes. Dieses wird von der Erfahrung bestätigt. Doch kann bei Temperaturen unterhalb des zweiten Schmelzpunktes auch der umgekehrte Fall eintreten, weil sich die Volumenisobare der Flüssigkeit und des festen Stoffes bei niedrigen Temperaturen, bei welchen der feste Stoff nicht mehr stabil ist, schneiden können. Man hätte hier ein Mittel, eine minimale Temperatur, über welcher der zweite Schmelzpunkt liegen muss, zu bestimmen.

Die Zahl der Stoffe, die wir bisher sowohl als krystalli-

---

1) Wöhler, Liebig's Ann. **41**. p. 155. 1842.

sirte, als auch als amorphe, glasige kennen, ist sehr beschränkt, weil die meisten Flüssigkeiten sich nicht stark unterkühlen lassen. Diese Fähigkeit hängt von zwei Factoren ab, von der Grösse der Krystallisationsgeschwindigkeit und von der Zahl der Krystallkerne, die sich während der Zeiteinheit in der Volumeneinheit spontan bilden.

Ist letzter Factor gleich 1, so wird, wenn man $^1/_{1000}$ der Volumeneinheit der Flüssigkeit auf den Zustand bringt, für den das spontane Krystallisationsvermögen gleich der Einheit ist, die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Krystallkerns in der Zeiteinheit nur $^1/_{1000}$ sein, es wird also sehr häufig gelingen, die Flüssigkeit bis zu diesem Zustand zu unterkühlen, trotzdem die Krystallisationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit sehr gross sein kann.

Andererseits kann das spontane Krystallisationsvermögen sehr erheblich sein; ist hierbei die Krystallisationsgeschwindigkeit gering, so wird es doch gelingen, die Flüssigkeit als Glas zu erhalten, in der sich Krystallkerne befinden, deren Zahl und Grösse von der Schnelligkeit der Abkühlung abhängt.

Spontanes Krystallisationsvermögen.

Man scheint allgemein der Meinung zu sein, dass das spontane Krystallisationsvermögen, die Anzahl n der in der Volumeinheit während der Zeiteinheit sich bildenden Krystallkerne, mit abnehmender Temperatur beständig zunimmt. Zählungen der Krystallkerne haben aber zu einem anderen Resultat geführt. Das spontane Krystallisationsvermögen besitzt ein sehr ausgeprägtes Temperaturmaximum, sodass nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls die Zahl der sich spontan bildenden Krystalle erheblich ist. Der spontanen Krystallbildung scheint ein bestimmter Werth der Anziehung der Molecüle untereinander günstig zu sein.

Betol, der Salicylester des β-Naphtols vom Schmelpunkt 95°, wurde in ein dünnwandiges **W**-förmiges Glasröhrchen gebracht (14 cm Länge und 1,3 cbcm Inhalt). Dasselbe wurde nach der Füllung an beiden Enden abgeschmolzen und an einem Stäbchen so befestigt, dass es im Bade horizontal zu liegen kam. Nachdem durch Eintauchen der Röhre in ein Glycerinbad von 100° der Inhalt desselben voll-

ständig verflüssigt war, wurde die Röhre in ein Bad der Temperatur t getaucht. Nach zwei Minuten wurde es dann zur Entwickelung der bei niederen Temperaturen unsichtbaren kleinen Krystallkerne in ein anderes Bad von 75° gebracht. Die Temperatur 75° ist in diesem Falle zur Entwickelung sehr geeignet, weil erstens bei derselben die hier kleine Krystallisationsgeschwindigkeit ihr Maximum hat und weil das spontane Krystallisationsvermögen bei dieser Temperatur sehr gering ist, sodass sie den maximalen Werthen desselben gegenüber unbedenklich vernachlässigt werden darf. In dem Bade von 75° bildeten sich rasch kugelförmige Krystallaggregate, welche sehr deutlich sichtbar waren, da sie als weisse undurchsichtige Kügelchen in der durchsichtigen Flüssigkeit schwammen. Nach einer Minute wurde zur Abzählung geschritten, in der dann folgenden Zeit wurde nie die Bildung einer neuen Kugel bemerkt. In beiden Versuchsreihen sind etwas abweichende Zahlen erhalten worden und zwar in der zweiten etwas grössere; hier war das Lumen des Rohres etwas grösser, das Volumen 1,9 ccm, die Expositionszeit bei der Temperatur t aber kleiner, 1,5 Min.

t^0	−40	−25	−20	−10	−5	0	+5	+10	+15	+20	+30	+40	+50
I n	2	0,5	0,0	0,0	0,0	2	9	24	2	0,2	0,0	0,0	0,0
II n				0,0	0,0	3		26		2	0,0		

Man ersieht, dass das Maximum des spontanen Krystallisationsvermögens bei 10° liegt und dass das Krystallisationsvermögen in der Nähe desselben mit fallender Temperatur ausserordentlich schnell wächst, um etwas langsamer zu fallen. Bei der Unterkühlung auf −25° und −40° in der ätherischen Lösung fester Kohlensäure treten wieder einige Krystalle auf, doch wahrscheinlich nur deshalb, weil während der Abkühlung und dann folgenden Erwärmung die Flüssigkeit zu langsam durchs Gebiet der grossen Werthe des spontanen Krystallisationsvermögens geführt wurde. Bei den Temperaturen, bei welchen in der Tabelle 0,0 verzeichnet ist, trat weder nach einer Expositionszeit von 2 Min., noch nach einer solchen von 20 Min. ein Krystall auf.

Wie das spontane Krystallisationsvermögen von Beimengungen, von der Symmetrie der verschiedenen physikalisch

isomeren Modificationen ein und desselben Stoffes, von der Natur der Flüssigkeit und vom Druck abhängt, ist fürs erste nicht untersucht worden.

Jede Modification ein und desselben Stoffes wird ihr bestimmtes Gebiet hohen spontanen Krystallisationsvermögens besitzen. Beim Aufsuchen und der Darstellung solcher Modificationen sowie des amorphen Stoffes wird die Kenntniss der Lage dieser Maxima von Nutzen sein, weil nur, wenn diese bekannt ist, es möglich wird, durch schnelles Durchwandern des Temperaturgebiets des maximalen Krystallisationsvermögens der einen die Bildung dieser zu unterdrücken, und ausschliesslich die andere zu erhalten.

Krystallisationsgeschwindigkeit.

Als Krystallisations- oder Erstarrungsgeschwindigkeit wird im Folgenden diejenige Strecke, um welche sich die Grenzschicht zwischen den Krystallen und der unterkühlten Flüssigkeit in der Zeiteinheit verschiebt, verstanden werden.

Ist die Unterkühlung kleiner als der Quotient aus der Schmelzwärme und der specifischen Wärme der festen Substanz, so scheiden sich aus der unterkühlten Flüssigkeit an der Grenzschicht Krystalle aus, zwischen denen sich noch Flüssigkeit befindet. Je tiefer unterkühlt wird, um so weniger Flüssigkeit wird zwischen den Krystallen zurückbleiben, und schliesslich wird bei jener Unterkühlung die Flüssigkeit an der Grenzfläche vollständig erstarren. Definirt man die Erstarrungsgeschwindigkeit in Anschluss an die Definition anderer Reactionsgeschwindigkeiten als diejenige Masse, welche sich in der Zeiteinheit an der Flächeneinheit der Grenzschicht bildet, so wird bei der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit vollständig erstarrt, die zweite Erstarrungsgeschwindigkeit gleich der ersten, multiplicirt mit der Dichte, sein.

Früher[1]) ist an einem Beispiele, dem Benzophenon, gezeigt worden, dass die Geschwindigkeit, mit der die Grenze zwischen festem und flüssigem Benzophenon in einer Röhre, gefüllt mit unterkühlter Flüssigkeit, sich verschiebt, anfangs mit der Unterkühlung wächst. Von 15° Unterkühlung an wird die Erstarrungs-

1) G. Tammann, Ueber die Erstarrungsgeschwindigkeit, p. 3 bei Laackmann in Dorpat, April 1897.

geschwindigkeit constant (beim Benzophenon 55 mm pro Minute) und bleibt es bis zu einer Unterkühlung, die gleich ist der Schmelzwärme dividirt durch die specifische Wärme des festen Stoffes. Bei noch weiterwachsenden Unterkühlungen nimmt die Erstarrungsgeschwindigkeit ab. Beim Benzophenon liegt die Temperatur, bei welcher die Erstarrungsgeschwindigkeit, abzunehmen anfinge, wenn keine Wärme bei der Erstarrung durch Leitung verloren ginge, bei $-40, 90^{0}$ unter dem Schmelzpunkte. Thatsächlich begann die Erstarrungsgeschwindigkeit in einem Rohr von 2 mm innerem Durchmesser bei -20^{0} und in einem solchen von 0,2 mm Durchmesser bei 0^{0} zu fallen.

Um den fallenden Theil der Geschwindigkeitscurve bequem verfolgen zu können, wurde ein anderer Stoff aufgesucht, dessen Erstarrungsgeschwindigkeit in diesem Gebiet bequemer gemessen werden konnte. Ein solcher Stoff ist das Betol.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit des Betols wurde in **U**-förmigen Röhren, welche Theilstriche von 10 zu 10 mm tragen, gemessen. Nachdem das Betol in der Röhre geschmolzen war, wurde das Rohr in ein Bad getaucht, dessen Temperatur in der ersten Verticale verzeichnet ist. Nach 10 Minuten wurde dann das unterkühlte Betol mittelst eines mit festem Betol inficirten Platindrahtes geimpft. Von der Impfstelle aus entwickelte sich ein Krystallconglomerat, dessen sichtbare Grenze gegen die Flüssigkeit vollkommen scharf war. Mit der Zeit verschob sich die Grenze. Die Zeit, welche während des Durchganges durch zwei Theilstriche verging, konnte mit einem Fehler von höchstens 4 Proc. festgestellt werden.

Erstarrungsgeschwindigkeiten des Betols vom Schmelzpunkt $+95^{0}$ in mm pro Minute.

Temperatur des Bades	Röhre I Durchm. d. Lumens 5 mm Wandstärke 0.4 mm	Röhre II Durchm. d. Lum. 2 mm Wandst. 1 mm	Röhre III Durchm. d. Lum. 0,2 mm Wandst. 1,5 mm
85°	—	0,143	0,108
80°	0,138	0,763	0,456
75°	0,253	1,14	1,30
71°	—	1,17	1,25
62°	1,08	0,83	—
53°	0,91	0,67	0,65
42°	0,39	0,32	0,31

Zwischen 95 und 85° bildet sich nach der Impfung nicht eine zusammenhängende strahlige Masse, sondern einzelne feine Nadeln, welche, indem sie in der Flüssigkeit untersinken, beständig wachsen. Von 85° an kann die Erstarrungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Dieselbe wächst zuerst mit abnehmender Temperatur und erreicht 20° unter dem Schmelzpunkt einen Werth, welcher bis 25° unter dem Schmelzpunkt constant bleibt und von der Röhrenweite nur wenig abhängt. Beim Benzophenon erstreckt sich dieses Gebiet über 50°, innerhalb desselben war die Erstarrungsgeschwindigkeit bis auf 2 Proc. unabhängig von der Art der Röhre. Genügt die bei der Erstarrung frei werdende Wärme nicht mehr, um die feste sich bildende Substanz auf die Temperatur des Schmelzpunktes zu erheben, so beginnt die Abnahme der Erstarrungsgeschwindigkeit. Da der Wärmeverlust im breiteren Rohr relativ geringer sein wird als im engen Rohr, so wird bei derselben Badtemperatur die Temperatur der Grenzschicht im breiteren Rohr die Badtemperatur um mehr übertreffen als im engen Rohr. Infolge dessen wird bei gleicher Badtemperatur die Geschwindigkeit mit dem Lumen der Röhre abnehmen. Die wahre der Badtemperatur entsprechende Erstarrungsgeschwindigkeit würde man erst dann erhalten, wenn man aus genügend vielen Beobachtungen in Röhren verschiedenen Lumens und verschiedener Wandstärke die Geschwindigkeit in einem Rohr von unendlich kleinem Lumen und unendlich kleiner Wandstärke extrapoliren würde; oder man könnte die Erstarrung in sehr dünnen Schichten auf Substanzen verschiedenen Leitvermögens vor sich gehen lassen, und dann einen Grenzwerth für die Badtemperatur ermitteln.

Im Intervall von 60—30° nimmt die Geschwindigkeit proportional der Temperaturdifferenz zwischen Badtemperatur und Schmelzpunkt ab. Die Geschwindigkeiten, bezogen auf die wahren zu ihnen gehörigen Temperaturen, müssen viel schneller abnehmen.

Je geringer die Erstarrungsgeschwindigkeit, um so vollständiger wird die bei der Erstarrung freiwerdende Wärme durch Leitung abgeführt, sodass man bei sehr geringen Geschwindigkeiten eher hoffen darf, die Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Temperatur zu erfahren.

Aus diesem Grunde wurden die Messungen der Erstarrungsgeschwindigkeiten des Betols bei niederen Temperaturen weiter fortgesetzt. Diese Geschwindigkeitsmessungen der Erstarrung des Betols sind zur Orientirung angestellt worden, dieselben mussten auf Platten verschiedener Wärmeleitfähigkeit wiederholt werden.

Etwas Betol wurde auf einem Objectträger geschmolzen und mit einem Deckgläschen bedeckt. Während der Abkühlung bildeten sich einige Krystallkerne, von denen aus regelmässig die weitere Erstarrung concentrisch vor sich ging. Zur Abkühlung des Mikroskopes wurde dasselbe in zwei ineinander gestellte Glascylinder placirt. Der Zwischenraum zwischen beiden konnte mit Eis oder Wasser verschiedener Temperatur gefüllt werden. Nachdem der Objectträger unter das Mikroskop gebracht war, wurde in den Innenraum ein Thermometer und einige Gläschen mit Chlorcalcium gestellt, der Cylinder oben geschlossen, sodass das Ocular des Mikroskops herausragte, und mit den Messungen der Geschwindigkeiten am Ocularmikrometer begonnen.

Von den Messungen wurden alle, bei denen die Temperatur sich um mehr als 0,5° in einer halben Stunde änderte, verworfen. In folgender Tabelle sind unter t die Temperaturen des Mikroskops, unter ϱ die Erstarrungsgeschwindigkeiten des Betols in Millimetern pro Minute notirt. Man ersieht, dass sich die Erstarrungsgeschwindigkeit nicht durch die Formel $\varrho = \varrho_1 e^{A(T-T_1)/TT_1}$, in der A von der Temperatur unabhängig ist, darstellen lässt. Besseren Anschluss giebt die Formel $\varrho = \varrho_1 e^{A(T-T_1)/T_1}$.

t	ϱ	$\varrho_1 e^{A\frac{T-T_1}{T_1}}$, $A = 65$	$\varrho_1 e^{A\frac{T-T_1}{TT_1}}$, $A = 64650$
20,00	0,0233	0,0220	0,0121
19,80	0,0218	0,0210	—
16,90	0,0132	0,0106	0,0060
11,25	0,0033	0,0028	0,0033
8,00	0,0012	0,0013	0,0017
4,75	0,00062	0,00062	0,00062

Die Erstarrungsgeschwindigkeit ϱ in Abhängigkeit von der Temperatur kann wie jede Reactionsgeschwindigkeit durch einen Ausdruck der Form $l\varrho = -f(T)/T + \text{const.}$ dargestellt

werden. Hier ist $f(T)$ eine Temperaturfunction, die mit der Schmelzwärme gleichzeitig ihr Vorzeichen wechselt. Anfangs ist beim oberen Schmelzpunkt $f(T)$ negativ, dann nimmt ϱ mit der Temperatur ab. Wird die Schmelzwärme $= 0$, so wird $l\,\varrho = \text{const.}$ Nun beginnt $f(T)$ wachsende positive Werthe anzunehmen, infolge dessen nimmt ϱ weiter ab, bis bei $T = 0$ $l\,\varrho = -\infty$ und $\varrho = 0$ wird. Bei der Temperatur, bei welcher die Schmelzwärme Null wird, besitzt die Isobare der Erstarrungsgeschwindigkeiten einen Wendepunkt.

Der zweite Schmelzpunkt.

Aus der Schmelzdruckscurve folgt, dass jeder Stoff bei ein und demselben Druck zwei Schmelzpunkte haben kann. Der eine derselben, der obere beim Druck $p = 1$ Atm. ist allgemein bekannt. Der zweite wird, da dr/dt 0,5 Proc. bis 1 Proc. des Werthes von r beträgt, 200—400° unterhalb des oberen liegen. Soweit unterhalb des ersten Schmelzpunktes sind wohl die meisten Flüssigkeiten so viscos, dass man dieselben in diesem Zustande als Gläser bezeichnen wird. Der obere Theil der Schmelzdruckscurve IV, 1, II giebt die Drucke und Temperaturen, bei welchen die Flüssigkeit geringerer innerer Reibung mit dem krystallisirten Stoffe im Gleichgewicht ist, der untere Theil II, III, IV giebt dagegen die Temperaturen und Drucke, bei denen der krystallisirte Stoff mit der glasartigen Flüssigkeit im Gleichgewicht ist.

Den zweiten Schmelzpunkt hat beim Selen O. Lehmann einmal beobachtet. Erwärmt man das gewöhnliche amorphe Selen, so wird es bei + 50° weich, bei 90° beginnen in der rothen Flüssigkeit sich graue Krystalle zu entwickeln. Bei weiterem Erhitzen erfüllen die Krystalle das ganze Gesichtsfeld im Mikroskop und bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt bei 217° die ganze Masse zu einer kaum mehr durchsichtigen dunklen Flüssigkeit.

Nach Lehmanns[1]) eigenen Worten beobachtete er bei der Abkülung folgendes: „Lässt man nun wieder langsam abkühlen, so treten erst die Sphärokrystalle der grauen Modification auf und während diese sich langsam, aber beständig wieder verkleinern, nimmt auch die dunkle Färbung der Flüssigkeit rasch ab und wir erhalten schliesslich wieder die

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 712.

ursprüngliche hellrothe Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Abkühlung zu der gewöhnlichen amorphen rothen Modification erstarrt."

Ist die Schmelzwärme gering und dr / dT relativ gross, so können beide Schmelzpunkte stark zusammenrücken. Ein solcher Fall scheint, nach der Beschreibung Raoult Pictet's[1]) zu urtheilen, beim Chloroform vorzuliegen. Das Chloroform erstarrt nach Pictet bei —68,5, bei weiterem Abkühlen auf —81° schmilzt es wieder. Bevor man die Temperatur —80°, bei welcher das bei —68,5 erstarrte Chloroform sich wieder verflüssigt als zweiten Schmelzpunkt desselben zu betrachten sich entschliesst, muss gezeigt werden, dass ein bei —68,5 gebildeter Krystall bei einer Temperatur etwas über dem zweiten Schmelzpunkt wächst. Mit anderen Worten, dass das krystallisirte Chloroform, welches bei —68,5 schmilzt, mit dem Stoffe, der bei —81° schmilzt, identisch ist.

Handelt es sich hier um zwei Schmelzpunkte, so wird beim Impfen der auf eine Temperatur oberhalb des Punktes der kritischen Curve für den Druck 1 Atm. unterkühlten Flüssigkeit die Temperatur bis —68,5 steigen, dagegen beim Impfen der unterhalb seines kritischen Punktes unterkühlten Flüssigkeit die Temperatur unter Bildung desselben festen Chloroforms auf —80° sinken.

Obwohl folgender Versuch kein entscheidendes Resultat ergab, so mag derselbe doch angeführt werden, um die Schwierigkeiten zu illustriren, auf die man bei der Bestimmung des zweiten Schmelzpunktes häufig stossen wird.

Lithofellinsäure vom Schmelzpunkt 205° wurde auf einem Objectträger geschmolzen und mit einem Deckgläschen bedeckt. Beim Abkühlen bilden sich spontan einige zerstreute Krystalle. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur hatten sich in der glasigen Masse an einigen Stellen Sprünge gebildet. Am zweiten Tage nach der Schmelzung wurden die Abstände einer Krystallspitze von zwei Marken, von denen die eine den Krystall senkrecht zu seiner Längsaxe, die andere in derselben Richtung die glasige Masse vor der Krystallspitze durchsetzte, gemessen. Im Verlaufe von 6 Tagen war der

1) R. Pictet, Ztschr. f. physik. Chem. **16**. p. 422—425. 1895.

Abstand der Spitze von der ersten Marke um 0,3 Theilstriche am Ocularmikrometer = 0,003 mm kleiner und der von der zweiten Marke um 0,002 mm grösser geworden. Am 7. Tage trat eine plötzliche Annäherung der beiden Marken um 0,003 mm ein; innerhalb der folgenden sechs weiteren Beobachtungstage blieben die Abstände der Spitze von den Marken ungeändert. Es bleibt also unentschieden, ob die Lithofellinsäure bei 20° schmilzt oder erstarrt. Jedenfalls kann ihre Schmelzgeschwindigkeit bei 20° nicht mehr als 0,0000002 mm pro Minute betragen.

Ist die Erstarrungsgeschwindigkeit schon vor Erreichung der Temperatur des entsprechenden Punktes auf der kritischen Linie sehr gering geworden, so ist wenig Hoffnung vorhanden, den zweiten Schmelzpunkt in kurzer Zeit zu bestimmen, da die Erstarrungsgeschwindigkeit mit der Temperatur beständig abnimmt.

Die Fälle, in denen die Erstarrungsgeschwindigkeit beim zweiten Schmelzpunkt noch einigermaassen erhebliche Werthe besitzt, sind offenbar selten, sodass es ganz verständlich ist, dass der zweite Schmelzpunkt lange der Beobachtung entging, besonders da man denselben nicht gesucht hat. Als man dann denselben in zwei Fällen zufällig fand, hat man diese Beobachtungen in ihrer Bedeutung nicht genügend gewürdigt, oder dieselben, wie Pictet es that, in ganz anderer Weise zu deuten gesucht.

Die bestimmenden Ordinaten der Grenzcurve des festen Zustandes.

Von der Schmelzdruckcurve sind bisher nur Stücke im Quadranten 1 bekannt, und zwar hat sich nach den zuverlässigsten Messungen herausgestellt, dass in diesem Quadranten die Curve anfangs ein beträgliches Stück geradlinig verläuft. Ich erlaube mir hier eine Stelle aus einem Briefe von Carl Barus anzuführen, welche den Zustand unserer Kenntnisse betreffs der Schmelzdruckcurve trefflich bezeichnet. „Die Versuche Damiens[1]) erscheinen mir sehr unzuverlässig, z. B. soll für Naphtalin $dT/dp = 0$ bei 1157 Atm. werden. Ich habe selbst bei 2000 Atm. weniger als $^1/_3$ des $(v' - v'')$ heraus-

1) Damien, Compt. rend. **112.** p. 785. 1891.

pressen können. Bei Paraffin ist 285 Atm., Paratoluidin 166 Atm., Diphenylamin 143 Atm. für $dT/dp = 0$ von Damien angegeben worden. Diese Körper habe ich auch bearbeitet. Ueberall hat man sich vor Unterkühlungen zu hüten. Z. B. schmilzt Paratoluidin bei 43°, unterkühlt man es bis 28°, so kann man darauf losdrücken, ohne dass irgendwas fest wird. Ich ging bis 400 Atm. Bei Thymol am Schmelzpunkt wären etwa 2000 Atm. nothwendig, damit $dT/dp = 0$ wird. Unterscheidet man nicht zwischen Schmelzen und Gefrieren scharf, so kann man jede Relation herausbekommen. Ich habe daher solche Resultate wenig beachtet, und glaube, dass man nur durch Bestimmungen der Isothermen der Flüssigkeit und des festen Stoffs näher zum Ziel kommen kann. Bisher sind nur zwei Stoffe durchgearbeitet worden. Amagat[1]) untersuchte Kohlenstofftetrachlorid und fand beim

Druck p Atm.	210	620	900	1160
den Schmelzpunkt zu	− 19,5	0,0	10,0	19,5

Der Verlauf der Grenzcurve ist also anfangs convex nach unten, später bei 0—19,5° ungemein gerade. Ausserdem ist beim Naphtalin[2]) bis fast 2000 Atm. der Verlauf auch gradlinig."

Bei den bisher sorgfältig untersuchten Beispielen liegt das Maximum I der Schmelzdruckcurve bei sehr hohen Drucken weit über 10 000 Atm. Da Apparate, die über 5000 Atm. noch dicht halten, wohl fürs erste nicht herzustellen sind, ist bei diesen Stoffen das Maximum nicht erreichbar. Es fragt sich nun, wie die Stoffe beschaffen sein müssen, bei welchen am meisten Aussicht vorhanden ist, das Maximum schon bei relativ niedrigen Drucken zu erreichen.

Gesetzt, die Continuität der thermodynamischen Flächen des festen und flüssigen Stoffs besteht und die Isotherme der Flüssigkeit lässt sich durch eine Gleichung der Form

$$v' = 1 - a \log \frac{B + p}{B + 1} \tag{1}$$

darstellen[3]), dann ist die Isotherme des festen Stoffs durch die Gleichung

1) Amagat, Compt. rend. **105.** p. 165. 1887.
2) Carl Barus, Bull. of Geological Survey, Nr. 96. 1892.
3) Ztschr. f. physik. Chem. **17.** p. 627. 1895.

(2) $$v'' = 1 - \varDelta v - a \log \frac{B + \varDelta K + p}{B + \varDelta K + 1}$$

gegeben. Hier bedeutet $-\varDelta v$ die Contraction, welche bei der Krystallisation eintritt.

(3) $$\varDelta v = a \log \frac{B + \varDelta K}{B + 1}.$$

Aus dieser Gleichung kann $\varDelta K$, der Zuwachs des inneren Druckes bei der Krystallisation, berechnet werden.

Eliminirt man aus (2) und (3) $\varDelta v$ und fragt sich, bei welchem Druck sich beide Isothermen schneiden, $v' = v''$ wird, so erhält man für diesen Druck, der zum maximalen Schmelzpunkt gehört

(4) $$p = B \varDelta K + (\varDelta K)^2 - B.$$

Besitzt ein Stoff bei seinem Schmelzpunkt die Compressibilität des Wassers bei 20°, so ist B ca. 2500 und beträgt die Ausdehnung des Stoffes beim Schmelzen 3 Proc. des Volumens des festen Stoffs beim Schmelzpunkt unter dem Druck $p = 1$, so ergiebt sich $\varDelta K$ zu 625 Atm., demnach ist für einen solchen Stoff der Druck des maximalen Schmelzpunktes 1,950,000 Atm.

B wird um so kleiner, je grösser die Compressibilität ist, diese wächst bei verschiedenen Stoffen mit der Dampfspannung. Derjenige Stoff, welcher bei seinem Schmelzpunkt die grösste Dampfspannung besitzt, ist wohl die Kohlensäure, welche beim Schmelzpunkt — 57° einen Dampfdruck von 5 Atm. besitzt.[1]) B und $\varDelta K$ sind aber bei diesen Temperaturen für die Kohlensäure nicht bekannt. Von anderen hier in Betracht kommenden Stoffen wären noch zu nennen

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Hexachlorkohlenstoff	+ 187°	+ 187
Cyan	− 34°	− 21
Chlorcyan	− 6	+ 14
Stickstofftetroxyd	− 20	+ 22
Borneol	+ 198	+ 212°.

Es scheint wohl möglich für ein besonders günstiges Beispiel, nicht nur das Maximum der Grenzcurve zu erreichen, sondern auch über dasselbe auf den fallenden Ast zu gelangen.

1) K. Prytz, Phil. Mag. **39.** p. 308. 1895.

Wäre in solch einem Falle die Schmelzwärme gering und ihre Abnahme mit der Temperatur gross, so liessen sich wohl auch die Quadranten 3 und 4 des unteren Theils der Grenzcurve weiter verfolgen, wenn die Erstarrungsgeschwindigkeit genügend grosse Werthe besitzt.

Vergleichen wir zum Schluss die Grenzcurve des gasförmigen und flüssigen Zustandes mit der des flüssigen und festen Zustandes, indem wir von der Differentialgleichung der Dampfdruckcurve

$$\frac{T d}{d p} = \frac{T}{l}(v - v')$$

und der Schmelzdruckcurve

$$\frac{d T}{d p} = \frac{T}{r}(v' - v'')$$

ausgehen.

Bei der Dampfdruckcurve nimmt erfahrungsgemäss die Verdampfungswärme l und die Differenz der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit mit steigender Temperatur ab. Beide werden beim kritischen Punkt Null. An diesem Punkte endet die Dampfdruckcurve in einer Spitze, da hier $dT/dp = \frac{0}{0}$ wird. (Die Curve A im Diagramm I giebt eine Dampfdruckcurve.)

Beide Zustände, sowohl der gasförmige als auch der flüssige, zeichnen sich durch die vollkommene Unordnung ihrer Molekularanordnung aus. Infolge dessen werden, wenn $l = 0$ ist, die Potentiale der inneren Kräfte für gleiche Massen in beiden Zuständen gleich und somit auch die Volumina gleicher Massen.

Bei der Schmelzdruckcurve werden aber die Schmelzwärme r und $v' - v''$ nie gleichzeitig den Nullwerth annehmen können, da ja die Anordnung der Molecüle in beiden Zuständen erfahrungsgemäss verschieden ist.

Der Endpunkt der Dampfdruckcurve, für den $l = 0$ ist, wird als kritischer Punkt bezeichnet, weil bei Temperaturen oberhalb desselben der flüssige Zustand nicht stabil ist, und weil bei Temperaturen unterhalb desselben und bei Drucken, die grösser sind als der zum kritischen Punkt gehörige Druck, der gasförmige Zustand nicht mehr stabil ist.

Bei der Schmelzdruckcurve tritt ein solcher kritischer Punkt mit allen Eigenschaften des der Dampfdruckcurve nicht auf, dafür aber eine kritische Linie längs der $r = 0$ ist, die Volumendifferenz aber von einem Maximum bis 0 abnimmt, und dann wieder wächst. Auch hier ist also ein Zustandspunkt vorhanden, für den gleichzeitig $v' = v''$ und r Null werden, doch liegt derselbe innerhalb der Grenzcurve. Während beim kritischen Punkt alle Eigenschaften des Dampfes und der Flüssigkeit gleich werden, braucht dieses bei letzterem Punkt nicht stattzufinden.

Dorpat, 18./30. Juni 1897.

(Eingegangen 4. Juli 1897.)

6. *Ueber die Vorgänge im Inductionsapparat;*
von B. Walter.

Trotzdem der Bau der Inductionsapparate bereits auf eine sehr hohe Stufe der Vollkommenheit gebracht ist, lässt doch die Theorie dieser interessanten Maschinen noch in mancher Beziehung zu wünschen übrig. Denn wenn man sich natürlich auch über die in denselben abspielenden Vorgänge im allgemeinen klar ist, so herrschen doch über die Zahlenwerthe der dabei in Betracht kommenden electrischen Grössen, wovon natürlich in erster Linie die *secundäre Spannung* von Wichtigkeit ist, noch ganz unsichere Vorstellungen. Ferner scheint auch die Bedeutung des von Fizeau eingeführten Condensators noch nicht in ihrem vollen Umfange aufgeklärt; denn, wenn bisher allgemein angenommen wird, dass dieses Zubehör nur *den* Zweck hat, dass es den primären Oeffnungsstrom in sich hinein und also vom Oeffnungsfunken wegziehen soll, um so die Zeitdauer des letzteren abzukürzen, so ist nach dieser Auffassung die Thatsache nicht zu verstehen, dass der *Condensator unter Umständen auch zu gross genommen werden kann.*

Da diese letztere Thatsache bisher überhaupt noch wenig bekannt zu sein scheint, so soll sie zunächst durch einige Versuche belegt werden. Dieselben wurden mit einem 30 cm-Funkeninductor von M. Kohl in Chemnitz angestellt, einem Apparate, der wegen seiner ganz hervorragenden Wirksamkeit bei den in dieser Abhandlung zu beschreibenden Messungen und Beobachtungen vorzugsweise zur Verwendung kam.[1]) Für den vorläufigen Zweck genügt es, zu erwähnen, dass die Unterbrechung des primären Stromes durch einen besonderen kleinen Motor bewirkt wird, welcher einen Silberstift nach Art der Nadel einer Nähmaschine auf und ab bewegt, wobei der letztere mit dem Quecksilber eines untergestellten Gefässes abwechselnd in und ausser Contact gebracht wird. Ueber dem Hg befindet

1) Derselbe wog nicht ganz halb soviel wie ein 25 cm-Funkeninductor einer anderen bekannten Firma und gab trotzdem sowohl qualitativ wie quantitativ eine erheblich stärkere Wirkung als dieser.

sich eine mehrere Centimeter hohe Schicht von Petroleum, welche das Erlöschen des Oeffnungsfunkens ganz erheblich beschleunigt und demnach auch die secundäre Funkenlänge des Inductors ausserordentlich erhöht.[1])

Für die zunächst zu beschreibenden Versuche wurde nun der Motor nicht in Gang gesetzt, sondern der Strom dadurch geschlossen und geöffnet, dass ich den Silberstift einfach *mit der Hand* in das Hg hineintauchte, ihn dann einige Secunden darin liess und schliesslich schnell wieder herauszog. Spannung und Widerstand im primären Stromkreise waren so regulirt, dass der Inductor mit seinem gewöhnlichen, ihm vom Fabrikanten beigegebenen Condensator — von 0,22 Mikrofarad

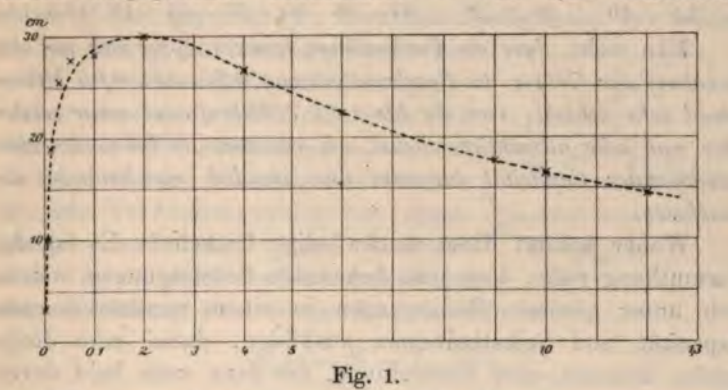


Fig. 1.

Capacität — *eben* seine volle Schlagweite von 30 cm erreichte. Diese Schlagweite wurde dann als „eben erreicht" angesehen, wenn bei zehnmaligem Herausziehen des Stiftes der secundäre Funke 8—9 mal übersprang und 1—2 mal aussetzte. Als Funkenstrecke diente eine positive Spitze mit einer gegenüberstehenden negativen Platte von 15 cm Durchmesser.

Sodann wurden, um nunmehr die oben erwähnte Thatsache, dass der Condensator eines Inductionsapparates auch zu gross werden kann, durch Versuche zu belegen, dem unsrigen

1) Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass überall da, wo es auf die Entwickelung einer auch nur einigermaassen hohen Spannung ankommt (also z. B. beim Betriebe von Röntgenröhren), der *Schliessungsinductionsstrom* überhaupt nicht mehr zur Geltung gelangt. Bei unserem Apparate z. B. betrug die secundäre Funkenlänge bei der Schliessung nur Bruchtheile eines Millimeters!

statt seines eigenen Condensators nach und nach solche von verschiedener Capacität zugeschaltet und jedesmal unter sonst unveränderten Verhältnissen die „eben erreichte“ secundäre Funkenlänge bestimmt. Die Resultate dieser Beobachtungen sind in der Tab. I und noch übersichtlicher in der Curve der Fig. 1 dargestellt, wobei f_2 die secundäre Funkenlänge in Centimeter und C_1 die Capacität des zugehörigen Condensators in Mikrofarad darstellt.

Tabelle I.

Abhängigkeit der secundären Funkenlänge (f_2) von der Capacität (C_1) des primären Condensators.

C_1	0,0	0,006	0,012	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,9	1,0	1,2
f_2	3,5	10	18	25	27	28	30	27	23	18	16,5	14,5

Man sieht, *dass die Funkenlänge unseres Apparates mit der Zunahme der Grösse des Condensators von 0 bis etwa 0,05 Mikrofarad sehr schnell, von da bis zu 0,2 Mikrofarad zwar weiter aber nur sehr allmählich wächst, um von hier ab bei noch weiter zunehmender Capacität langsam und ziemlich gleichmässig abzunehmen.*

Woher kommt diese merkwürdige Umkehr? Es lag die Vermuthung nahe, dass jene bekannten Schwingungen, welche sich unter gewissen Bedingungen in einem Stromkreise mit Capacität und Selbstinduction ausbilden, dabei eine Rolle spielen könnten, eine Vermuthung, die denn auch bald durch die nähere theoretische Betrachtung des vorliegenden Falles zur Wahrscheinlichkeit und schliesslich durch den experimentellen Nachweis der Schwingungen zur Gewissheit erhoben wurde.

Ich gehe jetzt sofort zur systematischen Darlegung der Vorgänge im Inductionsapparate über und beginne mit der Theorie des Schliessungsstromes, der allerdings, wie schon erwähnt, nicht durch seine Inductionswirkung, sondern nur dadurch von Wichtigkeit ist, als es hier nur gilt, den beim Beginn der Oeffnung des Stromes nothwendigen Zustand des Apparates möglichst gut und richtig vorzubereiten.

I. Der Schliessungsstrom.

Die Fig. 2 stellt schematisch den primären Stromkreis dar, und zwar bedeuten darin E_1 die Stromquelle, U den Unterbrecher, R_1 L_1 die primäre Wickelung und C_1 den Con-

densator. Zugleich möge E_1 die Grösse der ursprünglichen electromotorischen Kraft in *Volt*, R_1 den Widerstand des ganzen Stromkreises in *Ohm*, L_1 den Selbstinductionscoefficienten der primären Rolle in *Henry* (Quadrant) und C_1 die Capacität des Condensators in *Farad* bedeuten.

Der letztere kommt nun beim Schliessen des Stromes, da dann an den beiden Enden seiner Zuführungsdrähte keine Potentialdifferenz herrscht, überhaupt nicht in Betracht und die Ausbildung des Stromes i_1 geschieht mithin einfach nach der Differentialgleichung:

$$R_1 i_1 = E_1 - L_1 \frac{d i_1}{d t} - M \frac{d i_2}{d t}, \tag{1}$$

worin M den gegenseitigen Inductionscoefficienten der beiden Rollen und i_2 die jeweilige Stärke des in der secundären Rolle auftretenden Inductionsstromes darstellt. Solange nun aber die letztere geöffnet ist — und das ist sie ja für den Schliessungsstrom fast für jede Verwendungsweise des Apparates — kann man i_2 und demnach auch $d i_2 / d t$ gleich Null setzen und die obige Gleichung wird demnach noch einfacher

Fig. 2.

$$R_1 i_1 = E_1 - L_1 \frac{d i_1}{d t}, \tag{2}$$

eine Gleichung, deren Integral bekanntlich

$$i_1 = \frac{E_1}{R_1} \left(1 - e^{-\frac{R_1}{L_1} t}\right) \tag{3}$$

ist. Um die Bedeutung derselben erörtern zu können, muss ich vorgreifend die Thatsache erwähnen, dass die bei der Oeffnung des primären Stromes erreichte secundäre Funkenlänge direct proportional ist dem maximalen Werthe, welchen der Schliessungsstrom i_1 beim Beginne der Oeffnung erreicht hat, und welchen ich künftig mit J_1 bezeichnen werde. Bei unserem Kohl'schen Instrumente z. B. musste für eine gewünschte Funkenlänge von 30 cm der Werth von J_1 mindestens die Grösse von 5,8 Amp. haben. Es war dagegen gleichgültig, ob man die primäre Betriebsspannung zu 4 oder zu 110 Volt nahm. Der Grund für diese Erscheinungen wird später klar werden, hier interessirt uns vorläufig nur die Thatsache.

Es lehrt nämlich die Gleichung (3) — und darin besteht eben ihr Werth —, *welche Zeit* dazu erforderlich ist, damit der primäre Strom jene kritische Stärke J_1 erlangt, sodass sie mithin auch darüber Auskunft giebt, wie hoch man die Betriebsspannung E_1 zu nehmen hat, wenn man bei gegebener Geschwindigkeit des Unterbrechers bei jeder Unterbrechung noch die volle Funkenlänge erzielen will.

Einige Beispiele mögen dies erläutern und zugleich die Richtigkeit der Gleichung (3) darthun. Zu diesen Berechnungen bedürfen wir zunächst der Zahlenwerthe der Constanten R_1 und L_1. Von diesen ergab sich R_1 — hier lediglich als der Widerstand der primären Rolle betrachtet — zu 0,56 Ω, die Grösse L_1 dagegen ist im Grunde genommen keine Constante, sondern hängt, da die primäre Rolle einen Eisenkern umschliesst, von der Stärke des im Entstehen begriffenen magnetischen Feldes oder also von der angewandten primären Maximalstromstärke J_1 ab.[1]) Bei der Wichtigkeit der Grösse L_1 — auch für spätere Rechnungen — wurden die Werthe derselben für eine grosse Reihe von Maximalstromstärken J_1 zwischen 0 und 7 Amp. bestimmt, wobei sich die Zahlen der folgenden Tab. II ergaben.

Tabelle II.

Abhängigkeit des primären Selbstinductionscoefficienten L_1 von der primären Maximalstromstärke J_1.

J_1	0,02	0,1	0,35	0,95	2,1	2,85	3,4	4,5	5,6	6,6
L_1	0,076	0,085	0,092	0,108	0,120	0,122	0,123	0,122	0,116	0,109

Dabei sind die J_1 in Ampère und die L_1 in Henry angegeben. Man sieht, dass L_1 bis zu 4 Amp. hin zunimmt, um dann wieder langsam abzunehmen. In unserem Falle, wo wir die Wirkungsweise des Apparates in seiner vollen Kraftentfaltung betrachten und wo demnach $J_1 = 6$ Amp. zu setzen ist, haben wir mithin $L_1 = 0,113$ zu nehmen, und können also nun an die Berechnung der Beispiele herantreten.

Zunächst ist hier von Interesse, dass schon eine Be-

1) Das Vorhandensein des Eisenkernes wurde auch mittels Durchleuchtung der primären Rolle mit Röntgenstrahlen festgestellt. Natürlich liess sich auf diese Weise überhaupt ein ziemlich genauer Ueberblick über den inneren Bau der Rollen erhalten.

triebsspannung von 4 Volt genügen muss, um dem Apparate einen Funken von 30 cm entnehmen zu können, denn der primäre Widerstand beträgt nur 0,56 Ω, und es ist $(4/0,56) > 6$ Amp. Der Versuch bestätigt dies in der That; die Gleichung (3) lehrt uns aber ferner, dass die Anwendung einer so niederigen Spannung nicht empfehlenswerth ist, weil nach ihr der Schliessungsstrom die nothwendige Maximalstärke von 6 Amp. unter den gegebenen Verhältnissen erst nach *0,36 Sec.* erreichen kann, sodass also in diesem Falle höchstens *zwei* Unterbrechungen in der Secunde vorgenommen werden können, wenn man bei jeder die volle Funkenlänge erzielen will. Zu der für den Schliessungsstrom nothwendigen Zeit hat man nämlich bei diesen Berechnungen stets auch noch die für die Dauer der Oeffnung nöthige hinzuzurechnen, die günstigenfalls vielleicht auf $^1/_3$ der ersteren zu bringen ist.

In der Regel verlangt man eben eine erheblich schnellere Aufeinanderfolge der Funken als die oben für 4 Volt abgeleitete; und dies kann nun, wie wieder die Gleichung (3) zeigt, nur dadurch erreicht werden, dass man die Betriebsspannung E_1 erhöht. Der Fabrikant hat für das vorliegende Instrument 12 Volt vorgeschrieben; und es ergiebt sich denn auch, dass diese Spannung der normalen Tourenzahl seines Unterbrechers, welche etwa 10 in der Secunde beträgt, entspricht. Nimmt man nämlich $E_1 = 12$; $R_1 = 0,56$; $L_1 = 0,113$ und $i_1 = 6$, so findet man, dass $t = 0,064$ Secunden wird, sodass man also auf die ganze Zeit von einer Unterbrechung zur anderen 0,09″ bis 0,1″ rechnen muss. Eine kleine Vergrösserung des Widerstandes im primären Stromkreise, die ja aus mancherlei Gründen nicht zu vermeiden ist, spielt keine erhebliche Rolle, denn selbst, wenn unter den obigen Verhältnissen $R_1 = 1\ \Omega$ genommen wird, ergiebt sich noch immer $t = 0,075''$, sodass also auch dann noch bei richtiger Einstellung des Silberstiftes die Gesammtzeit von einer Unterbrechung bis zur anderen wohl eben unter 0,1″ gehalten werden kann.

Die Richtigkeit dieser Folgerungen der Theorie liess sich in der Weise prüfen, dass man den Unterbrecher bei 12 Volt Betriebsspannung auf 10 Touren in der Secunde einstellte und den Gesammtwiderstand im primären Stromkreise auf 1 Ω erhöhte, was ja mittels eines in den Kreis

eingeschalteten Ampèremeters leicht zu erreichen ist. Thatsächlich lieferte dann der Apparat bei jeder Umdrehung des Unterbrechers seine volle Funkenlänge von 30 cm; er setzte aber sofort aus, wenn man entweder die Tourenzahl oder auch den Widerstand R_1 erhöhte.

Um jedoch die Theorie noch etwas weiter auf die Probe zu stellen, wurden sodann auch noch einige Versuche mit 24 Volt Spannung gemacht. Nach Gleichung (3) ergiebt sich dann für $R_1 = 0{,}56\ \Omega$ die Zeit t, in welcher $i_1 = 6$ Amp. wird, zu 0,030″ und für $R_1 = 2\ \Omega$ zu 0,038″. Bei Einschaltung des letztgenannten Widerstandes muss es also eben noch gelingen, in der Secunde 20 volle Funken von 30 cm Länge aus dem Apparate zu entnehmen; und da nun der Kohl'sche Unterbrecher mit einiger Gewalt sich noch eben bis auf 20 Touren bringen liess, so konnte auch diese Folgerung noch durch den Versuch geprüft werden. Thatsächlich ergab sich denn auch unter den angegebenen Verhältnissen ein wahrhaft imposanter Hagel von Blitzen, der aber sofort aufhörte, wenn man den Widerstand um ein weniges erhöhte, sodass demnach die Gleichung (3) wohl als genügend durch die Versuche bestätigt angesehen werden kann.

Es mag daher schliesslich nur noch eine Bemerkung Platz finden, welche auf die Haltbarkeit des Inductors Bezug hat. Da nämlich die Isolationsfähigkeit desselben gewöhnlich seiner grössten Schlagweite entsprechend gehalten, es aber nach den obigen Darlegungen ein leichtes ist, die secundäre Spannung durch Vergrösserung des maximalen Werthes J_1 des Schliessungsstromes zu erhöhen, so muss mithin jede solche Vergrösserung über das nach dem früheren auf 6 Amp. festgesetzte Mindestmaass als unbedingt schädlich für die Haltbarkeit des Apparates angesehen werden. Es ist demnach sehr darauf zu halten, dass der Unterbrecher auch wirklich die richtige Tourenzahl inne hält und nicht durch langsameres Arbeiten den Strom zu stark ansteigen lässt; denn ein einziger, in die primäre Rolle hineingesandter Strom von allzu grosser Stärke stellt jedenfalls für die Isolationswiderstände des ganzen Apparates und aller seiner Theile eine weit grössere Gefahr dar, als eine grosse Reihe sehr schnell aufeinander folgender Funken von normaler Spannung, wie sie z. B. in unserem zuletzt beschriebenen Versuche auftraten.

II. Der Oeffnungsstrom.

Bei der Unterbrechung des primären Stromes tritt bekanntlich stets ein mehr oder weniger grosser Funke, der „Oeffnungsfunke“ auf, dessen Ohm'scher Widerstand natürlich von ganz unberechenbaren Verhältnissen abhängt, sodass es daher auch aussichtslos erscheint, den Vorgang der Oeffnung selbst theoretisch behandeln zu wollen. Es wird sich indessen später zeigen, dass jener Funke — wenigstens bei Anwendung von Hg-Unterbrechung mit darüber befindlicher gut isolirender Flüssigkeit[1]) — der Gültigkeit der genauen Theorie kaum grössere Hindernisse in den Weg legt als verschiedene andere störende Umstände, die sich zumal bei grösseren Inductorien geltend machen, die jedoch zunächst zugleich mit dem Oeffnungsfunken vernachlässigt werden sollen.

Ich nehme also einfach an, dass der Strom an der Unterbrechungsstelle U (Fig. 2) beim Beginne der Oeffnung sofort aufhört, und sich mit voller Stärke in den Condensator C_1 ergiesst. Man hat es dann mit einem Stromkreise zu thun, welcher lediglich aus einer Rolle mit Selbstinduction, einem Condensator und einem bestimmten Gesammtwiderstande besteht; denn zwei andere Factoren, die hier noch in Frage zu kommen scheinen, nämlich die electromotorische Kraft E_1 der Betriebsbatterie wie auch die Rückwirkung der secundären Rolle auf die primäre, können in diesem Falle aus folgenden Gründen unberücksichtigt bleiben.

Was zunächst das Vorhandensein von E_1 anbetrifft, so würde eine Berücksichtigung derselben nur eine übrigens leicht durchführbare Complicirung der mathematischen Entwickelungen mit sich bringen, die schon aus dem Grunde unnöthig ist, weil diese Grösse bei den später nothwendigen und auch erlaubten Vernachlässigungen von Gliedern höherer Ordnung

1) Es war für die secundäre Funkenlänge gleichgültig, ob diese Flüssigkeit absoluter Alkohol, Petroleum oder Terpentinöl war. Dagegen wurde bei Anwendung von 80 proc. Spiritus die Funkenlänge um 20 Proc. verkleinert.

doch von selbst wieder herausfällt. Auch physikalisch erscheint diese Vernachlässigung ganz unverdächtig, wenn man berücksichtigt, dass die Betriebsspannung E_1 in der Regel nur wenige Volt beträgt, während sich später zeigen wird, dass die electromotorische Kraft der Selbstinduction, welche im Augenblicke der Unterbrechung im primären Stromkreise eines Inductionsapparates auftritt, meistens 1000 Volt übersteigt. Endlich ist ja auch schon in Theil I bemerkt worden, dass z. B. unser Kohl'scher 30 cm-Funkenapparat — abgesehen von der *Zahl* der Funken — mit 4 Volt Betriebsspannung dieselbe Leistung ergiebt wie mit 110 Volt.

Dass ferner zweitens auch die von der secundären auf die primäre Rolle zurückwirkende electromotorische Kraft, also die Grösse $M(di_2/dt)$ vernachlässigt wird, rechtfertigt sich daraus, dass es uns zunächst ja lediglich auf die *dem secundären Funken vorausgehenden* Zustände ankommt, während welcher also eine nennenswerthe Strömung in der secundären Rolle noch nicht stattfindet. Diese Vernachlässigung gilt allerdings nicht mehr für sehr grosse Secundärrollen mit erheblicher Capacität; dass sie aber z. B. bei unserem 30 cm-Apparat noch erlaubt war, ergiebt sich daraus, dass hier der Verlauf des primären Oeffnungsstromes derselbe war, gleichviel ob man die primäre Rolle in die secundäre hineinsteckte oder sie ausserhalb derselben liess. Wie dies nachzuweisen ist, ergiebt sich leicht aus dem Späteren.

Nach diesen Vorbemerkungen kann man also die unmittelbar nach der Oeffnung des Stromes in der primären Rolle vor sich gehende Strombewegung mathematisch durch die folgende Gleichung darstellen:

$$i_1 R_1 = -L_1 \frac{d i_1}{d t} - \frac{\int i_1 \, d t}{C}, \tag{4}$$

wo dann das erste Glied rechts wie in Gleichung (2) die jeweilige electromotorische Kraft der Selbstinduction der primären Rolle und das zweite diejenige der jeweiligen Condensatorladung darstellt. Differentiirt lautet dieselbe:

$$L_1 \frac{d^2 i_1}{d t^2} + R_1 \frac{d i_1}{d t} + \frac{i_1}{C} = 0,$$

und das Integral derselben ist

$$(5)\qquad i_1 = A e^{-\frac{R_1}{2L_1}t} \sin\left[\frac{\sqrt{4 L_1 C_1 - R_1^2 C_1^2}}{2 L_1 C_1} t + B\right],$$

wo A und B zwei durch die Anfangsbedingungen näher zu bestimmende Constanten sind. Dieselben ergeben sich dadurch, dass zum Beginn der Oeffnung — also für $t = 0$ — einmal der Strom $i_1 = J_1$ wird, wo J_1 wie früher den Maximalwerth des Schliessungsstromes darstellt, und ferner in demselben Augenblick auch die Ladung des Condensators $\int i_1\, dt = 0$ ist.

Nach der ersten dieser Bedingungen ergiebt die Gleichung (5), dass

$$(6)\qquad A \sin B = J_1$$

sein und nach der zweiten, dass mit Rücksicht auf die Gleichung (4) auch

$$J_1 R_1 + \left[L_1 \frac{d i_1}{d t}\right]_{t=0} = 0$$

werden muss. Führt man hierin di_1/dt nach Gleichung (5) aus und setzt dann, wie vorgeschrieben, $t = 0$, so erhält man

$$(7)\qquad A \cos B = - \frac{C_1 R_1 J_1}{\sqrt{4 L_1 C_1 - R_1^2 C_1^2}},$$

und die Gleichungen (6) und (7) liefern also weiter

$$(8)\qquad A = - J_1 \sqrt{\frac{4 L_1 C_1}{4 L_1 C_1 - R_1^2 C_1^2}}$$

und

$$(9)\qquad \operatorname{tg} B = - \frac{\sqrt{4 L_1 C_1 - R_1^2 C_1^2}}{R_1 C_1}.$$

Die den Verlauf des Oeffnungsstromes darstellende Gleichung (5) nimmt mithin die folgende Form an:

$$(10)\qquad \begin{aligned} i_1 = - J_1 \sqrt{\frac{4 L_1 C_1}{4 L_1 C_1 - R_1^2 C_1^2}}\, e^{-\frac{R_1}{2L_1}t} \sin\Bigg[&\frac{\sqrt{4 L_1 C_1 - R_1^2 C_1^2}}{2 L_1 C_1} t \\ &- \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{4 L_1 C_1 - R_1^2 C_1^2}}{R_1 C_1}\Bigg]. \end{aligned}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich jedoch für den vorliegenden Fall noch ganz erheblich. Da nämlich C_1 eine im Verhältniss zu den übrigen sehr kleine Grösse ist — bei unserem 30 cm-Inductor z. B. ist $C_1 = 0{,}22 \cdot 10^{-6}$ Farad gegenüber $R_1 = 0{,}56\,\Omega$ und $L_1 = 0{,}113$ Henry — so kann man

zunächst die Glieder mit C_1^2 weglassen, wodurch die Gleichung (10) in

$$i_1 = - J_1 e^{-\frac{R_1}{2 L_1} t} \sin \left[\frac{t}{\sqrt{L_1 C_1}} - \operatorname{arctg} \frac{2}{R_1} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \right]$$

übergeht. Ferner wird aber aus demselben Grunde auch der arctg stets nahezu $= \pi/2$ — für die oben genannten Zahlen z. B $= 89^0 \, 58{,}6'$ —, sodass also schliesslich

$$(11) \qquad i_1 = J_1 e^{-\frac{R_1}{2 L_1} t} \cos \frac{t}{\sqrt{L_1 C_1}}$$

geschrieben werden kann. Diese Gleichung zeigt nun, dass der bei der Unterbrechung des primären Stromes auftretende Oeffnungsstrom der Theorie nach eine regelrechte Schwingungsbewegung ausführen muss, deren Periode T sich zu

$$(12) \qquad T = 2 \pi \sqrt{L_1 C_1}$$

bestimmt, denn durch Einführung dieses Ausdruckes nimmt die Gleichung (11) die Form

$$(13) \qquad i_1 = J_1 e^{-\frac{R_1}{2 L_1} t} \cos 2 \pi \frac{t}{T}$$

an. Der Factor $e^{-(R_1/2 L_1) t}$ zeigt ferner, dass wir es mit *gedämpften* Schwingungen zu thun haben, eine Thatsache, die selbstverständlich ist, da bei jedem Hin- und Hergang des Stromes ein bestimmter Theil der electrischen Energie als Joule'sche Stromwärme verloren geht. Andere Verluste, wie z. B. diejenigen, welche durch den Oeffnungsfunken oder durch die magnetische Hysteresis des Eisenkernes hervorgerufen werden und welche viel erheblicher sind als die zuerst genannten, sind in der obigen Theorie nicht berücksichtigt, worauf ich später zurückkommen werde. Die Schwingungsdauer T hängt dagegen nach Gleichung (12) nur von den beiden Grössen L_1 und C_1 ab, sie kann demnach nicht durch die Widerstandsverhältnisse im primären Stromkreise und also auch kaum durch das Vorhandensein des Oeffnungsfunkens beeinflusst werden. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird sogleich durch den Versuch bestätigt werden.

Zunächst gilt es jedoch, die durch die Theorie wahrscheinlich gemachten Schwingungen überhaupt erst experi-

mentell nachzuweisen, und dies gelingt nun verhältnissmässig leicht mit Hülfe der kürzlich von Hrn. F. Braun angegebenen Kathodenstrahlenröhre.[1]) Die Wirkungsweise derselben besteht, kurz gesagt, darin, dass ein durch ein enges Diaphragma abgegrenztes Bündel von Kathodenstrahlen auf einem phosphorescirenden Schirm einen möglichst kleinen und möglichst hellen Fleck erzeugt, der selbst den schnellsten Veränderungen eines magnetischen Feldes durch entsprechend grössere oder kleinere Ablenkungen folgt und daher bei Betrachtung mit einem rotirenden Spiegel ein vorzügliches Mittel darbietet, um den zeitlichen Verlauf eines solchen Feldes, bez. eines ein solches Feld erzeugenden Stromes zu studiren.

Bevor ich jedoch die Beobachtungsmethode für den uns am meisten interessirenden *Oeffnungsstrom* angebe, möge zunächst auch noch der Verlauf des auf diese Weise ebenfalls sehr gut zu beobachtenden *Schliessungsstromes* angegeben werden. In diesem Falle kann man, da es auf eine genaue Umdrehungsgeschwindigkeit nicht ankommt, den rotirenden Spiegel einfach mit der Hand betreiben und hat ihn so langsam zu drehen, dass man mit einem einzigen Blick mindestens zwei aufeinander folgende Aeste des ganzen Schliessungs- und Oeffnungsstromes übersieht. Man beobachtet dann, dass bei einem Apparate mit Hg-Unterbrecher die Stromcurve das Aussehen der Fig. 3 hat, und zwar entsprechen die gekrümmten Theile BC und EF dem Anwachsen des Stromes vom Augenblicke des Schliessens (B bez. E) bis zum Augenblicke des Oeffnens (C bez. F), während die steil abfallenden Aeste CD und FG den Oeffnungsstrom darstellen, der später noch näher untersucht werden wird. Hier möge nur noch darauf hingewiesen werden, dass die ansteigenden Aeste eine regelmässige logarithmische Linie bilden, wie ja auch die Gleichung (3) verlangt, die demnach auf diese Weise noch eine neue Bestätigung erhält.

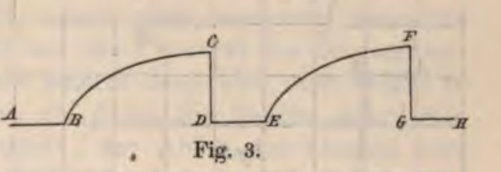
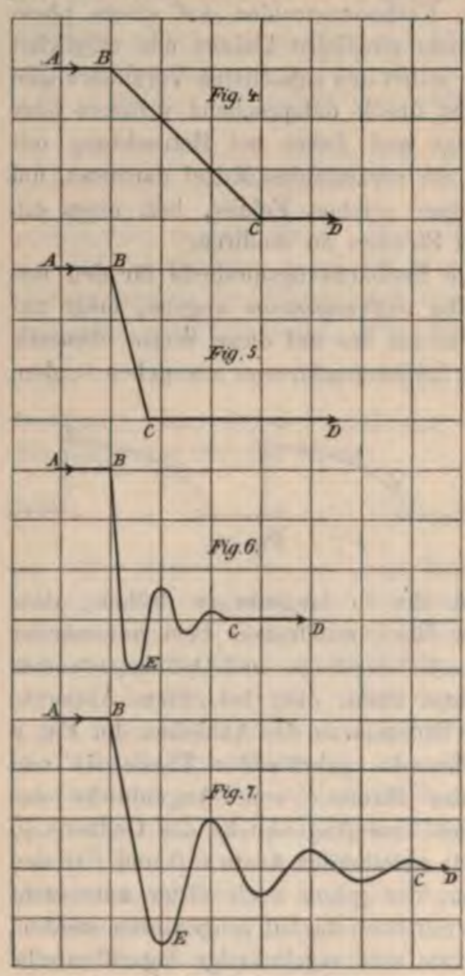


Fig. 3.

Die Braun'sche Röhre wird bei allen diesen Versuchen,

1) F. Braun, Wied. Ann. **60**. p. 552. 1897.

sowie auch bei der sogleich zu beschreibenden speciellen Beobachtung des Oeffnungsstromes so aufgestellt, dass das Diaphragma derselben sich in der Verlängerung der Axe der primären Rolle des Inductors befindet und sie selbst senkrecht auf dieser Axe steht.



Bei dem Studium des *Oeffnungsstromes* wird der rotirende Spiegel nicht mehr wie oben mit der Hand betrieben, sondern — nach einem Vorschlage meines Collegen J. Classen — besser direct auf die Motoraxe des oben beschriebenen Kohl'schen Unterbrechers gesetzt und dort so eingestellt, dass gerade in dem Augenblicke, wo der Stift aus dem Hg herausgeführt wird, das im Spiegel reflectirte Bild des Phosphorescenzfleckes der Braun'schen Röhre ins Auge gelangt. Wird dann der Inductor in gewöhnlicher Weise in Gang gesetzt, so lässt sich der Verlauf des Oeffnungsstromes bei jeder Umdrehung des Motors beobachten.

Für uns ist nun — nächst dem Verlauf dieses Stromes bei der normalen Wirkungsweise des Apparates — hauptsächlich der Einfluss des Condensators auf denselben von Interesse; und es mögen daher gleich in den Figg. 4—7 vier in dieser Beziehung besonders charakteristische Fälle dargestellt werden, nämlich in Fig. 4 das

Aussehen des Oeffnungsstromes ohne Condensator und in den Fig. 5, 6 und 7 dasselbe bei Anwendung einer Capacität von bez. 0,01, 0,22 und 0,90 Mikrofarad, sodass also die Fig. 6 den Oeffnungsstrom des in normaler Weise geschalteten Apparates darstellt.

Aus diesen Figuren ergiebt sich nicht bloss die thatsächliche Existenz der oben durch die Theorie bereits wahrscheinlich gemachten Schwingungen[1]), sondern zugleich auch die vollständige Erklärung der in der Tabelle I und Fig. 1 niedergelegten Beziehung zwischen Funkenlänge und Condensatorgrösse. Bis zu einem gewissen Werthe dieser Grösse hin wirkt nämlich der Condensator thatsächlich in der bisher allgemein angenommenen Weise, d. h. er zieht den Oeffnungsstrom in sich hinein, schwächt dadurch den Oeffnungsfunken und kürzt mithin die Dauer des Oeffnungsstromes ab, wie besonders der Vergleich der beiden Figg. 4 und 5 zeigt. Dementsprechend nimmt hier auch die secundäre Schlagweite sehr schnell mit der Capacität des Condensators zu. Vergrössert man die letztere dann aber noch weiter, so beginnen sich allmählich die durch die Theorie geforderten Schwingungen zu entwickeln, der Abfall des Stromes wird dadurch zwar nicht mehr viel beschleunigt, aber doch *tiefer* und deshalb auch noch *steiler* gemacht, sodass auch jetzt noch eine kleine Zunahme der secundären Funkenlänge mit der Zunahme der Condensatorgrösse erreicht wird. Dieselbe hört aber bald auf, *da mit noch weiter zunehmender Capacität jene Schwingungen immer langsamer werden,* der erste Abfall des Stromes also bald nicht mehr steiler, sondern weniger steil wird. Die Dauer dieser Schwingungen nimmt nämlich, wie die Formel (12) lehrt, proportional der Quadratwurzel aus der

---

1) Zufälligerweise erschien in dem neuesten Heft des Journal de Physique, Juli 1897, als ich gerade mit der schriftlichen Abfassung der vorliegenden Abhandlung beschäftigt war, eine solche des Hrn. H. Abraham, worin dieser den mittels seines sehr sinnreich ausgedachten „Rheographen" photographisch aufgenommenen Strom abbildet, welcher zur Unterhaltung einer Stimmgabel mit 100 Perioden in der Secunde dient, und zwar einmal mit und einmal ohne Condensator. Derselbe zeigt im ersteren Falle bei der Oeffnung ganz ähnliche Schwingungen, wie sie hier in der Fig. 6 dargestellt sind.

Capacität zu, sodass sie also bei der Fig. 7 ungefähr doppelt so gross ist wie bei der Fig. 6, da die angewandten Capacitäten sich nahezu wie 4:1 verhalten. Diese Beziehung zwischen Schwingungsdauer und Capacität, die zuerst von Feddersen[1]) und in sehr weitgehender Weise noch ganz kürzlich von Seiler[2]) durch den Versuch bestätigt ist, tritt also auch hier in einer recht bemerkenswerthen Weise in die Erscheinung, wie ich denn auch hier die Theorie durch die directe Messung der Schwingungsdauer, soweit der etwas unregelmässige Gang des Kohl'schen Unterbrechers dies erlaubte, vollständig bestätigt gefunden habe. Es ergab sich nämlich bei diesen Beobachtungen die Schwingungsdauer im Falle der Fig. 6 als zwischen 0,00095 und 0,00105″ liegend, während sie nach der Theorie 0,00099″ sein sollte. Es ist demnach die oben ausgesprochene Vermuthung, wonach der Oeffnungsfunke die *Dauer* der Schwingungen nicht wesentlich beeinflussen soll, wohl als bestätigt anzusehen.

Ganz anders dagegen verhält es sich mit der *Dämpfung*. Nach der Theorie sollte nämlich nach dem Verlauf einer halben Schwingung, also für $t = (T/2)$, die Stromstärke

$$i_1 = - J_1 e^{-\frac{R_1 T}{4 L_1}}$$

werden, was in unserem Falle etwa $- 0{,}998\, J_1$ ergeben würde. Das erste Minimum müsste demnach in Fig. 6 bis auf 0,2 Proc. Unterschied ebenso tief unter der Nulllinie liegen, wie das erste Maximum darüber, d. h. die Schwingungscurve sollte der obigen Theorie nach so gut wie ungedämpft sein. In Wirklichkeit ist dieselbe jedoch, wie die Figg. 6 und 7 zeigen, sehr stark gedämpft, ein Beweis, dass die Verluste an electrischer Energie, die hier durch Joule'sche Stromwärme veranlasst werden, ganz unerheblich sind gegen diejenigen, welche in anderer Weise entstehen.

Es können daher, wo ich in obiger Theorie die letzteren vernachlässigt habe, um vieles eher auch die ersteren unberücksichtigt bleiben, in der Formel (13) also auch der Exponentialfactor weggelassen und dieselbe mithin einfach

---

1) Feddersen, Pogg. Ann. **116.** p. 132. 1862.
2) Seiler, Wied. Ann. **61.** p. 30. 1897.

$$(14) \qquad i_1 = J_1 \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

geschrieben werden. Ich werde diese Formel später bei Ableitung der im secundären Stromkreise auftretenden Maximalspannung wirklich benutzen.

Zunächst muss aber noch erwähnt werden, dass die Braun'sche Röhre die in den Figg. 4—7 abgebildeten Erscheinungen nur dann zeigt, *wenn der secundäre Stromkreis geöffnet ist und in demselben kein Funkenübergang stattfindet.* Dass aber nichtsdestoweniger auch bei Funkenübergang jene Schwingungen vorhanden sind, lässt sich gleichfalls noch experimentell, wenn auch nicht mit Hülfe der Kathodenstrahlenröhre, nachweisen.

Dass die letztere in diesem Falle nicht mehr ansprechen kann, beruht darauf, dass dann der in der secundären Spule fliessende Strom die magnetische Wirkung des primären so gut wie vollständig paralysirt, wie sich aus der Theorie des Transformators leicht nachweisen lässt. Hiernach bestimmt sich nämlich die Phasenverzögerung Θ des secundären Stromes gegenüber dem primären durch die Beziehung

$$(15) \qquad \operatorname{ctg} \Theta = -\frac{2\pi L_2}{T R_2},$$

sodass also in unserem Beispiele bei kurz geschlossener Secundärspule, wo $R_2 = 11700\ \Omega$ und L_2 ungefähr $= 600$ Henry ist[1]), der Winkel $\Theta = 179^\circ\ 49'$ wird, und die Phase des secundären Stromes mithin der des primären nahezu entgegengesetzt ist, was zu beweisen war.

Die Braun'sche Röhre, die nur auf das magnetische Feld reagirt, kann demnach die primären Stromschwingungen nicht mehr anzeigen; dass die letzteren aber dennoch vorhanden sind, zeigt einfach die Betrachtung des *secundären Funkens* in dem auf der Axe des Unterbrechers sitzenden rotirenden Spiegel. Derselbe hat darin bei kleinen Funkenlängen ungefähr das Aussehen der Fig. 8 — es wurden hierbei Messingkugeln von 2 cm Durchmesser als Electroden angewandt —; er besteht also aus ebensoviel Einzelentladungen AA', BB', CC', ...

---

1) Näheres über diese Grösse wird später mitgetheilt.

wie die Braun'sche Röhre Auf- und Niedergänge der Schwingungscurve des Oeffnungsstromes zeigte.

Diese Entladungen folgen ferner, wie die Messung beweist, genau in demselben Zeitraum aufeinander wie jene, und beide werden auch durch die Veränderung der Grösse des primären Condensators in gleicher Weise beeinflusst. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass die in Fig. 8 zur Darstellung gebrachten, im secundären Stromkreise unseres Inductors stossweise aufeinander folgenden Entladungen nichts weiter sind als die Ausgleichungen der bei den Auf- und Niedergängen des primären Oeffnungsstromes (vgl. Fig. 6 und 7) in der secundären Spule inducirten electromotorischen Kräfte. Es soll hier nicht auf das nähere Aussehen dieser höchst interessanten Entladungen eingegangen, sondern nur noch bemerkt werden, dass dieselben bei unserem 30 cm-Apparat von den kleinsten bis zu den grössten Funkenlängen hin zu beobachten sind, und dass in letzterem Falle die sämmtlichen Nachentladungen BB', CC', ... dieselben Krümmungen aufweisen wie die Anfangsentladung AA', die den eigentlichen Blitz des Funkens darstellt, wie sie auch dem ersten und steilsten Abfall des primären Oeffnungsstromes zwischen B und E in Fig. 6 und 7 entspricht.

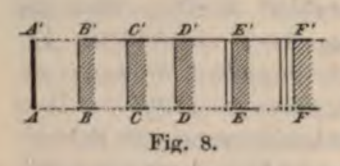


Fig. 8.

Um nun aber ferner die durch diesen Abfall erzeugte *secundäre Maximalspannung* E_2 zu berechnen, gehe ich davon aus, dass der momentane Werth e_2 dieser Spannung allgemein durch die Gleichung

$$e_2 = -M\frac{d\,i_1}{d\,t} - L_2\frac{d\,i_2}{d\,t} \tag{16}$$

dargestellt wird. Da nun aber die Maximalspannung dem Funken *vorausgeht* und mithin in einem Augenblick auftritt, wo i_2 und $d\,i_2/d\,t$ noch annähernd gleich Null sind, so kann also einfach

$$E_2 = -M\left[\frac{d\,i_1}{d\,t}\right]_m \tag{17}$$

gesetzt werden, wo der Index m auf der rechten Seite bedeutet, dass hier der Minimalwerth von $d\,i_1/d\,t$ zu nehmen ist. Zur

Ableitung desselben benutze ich die Gleichung (14), da ja die Dämpfung der Schwingungen vorläufig nicht in Rücksicht gezogen wird. Es wird dann

$$\frac{d\,i_1}{d\,t} = -\frac{2\,\pi\,J_1}{T}\sin\frac{2\,\pi\,t}{T},$$

ein Ausdruck, welcher seinen kleinsten Werth für $t = (T/4)$, also nach Verlauf einer viertel Schwingungsdauer, vom Beginne der Oeffnung an gerechnet, erreicht. Für den Maximalwerth E_2 selbst ergiebt sich mithin

$$E_2 = 2\,\pi\,\frac{M\,.\,J_1}{T},$$

oder wenn man für T seinen Werth aus Gleichung (12) einsetzt und ferner berücksichtigt, dass bei einem gut gebauten Transformator $M = \sqrt{L_1\,L_2}$ ist,

$$E_2 = J_1\sqrt{\frac{L_2}{C_1}}. \tag{18}$$

Es ist demnach — abgesehen von den Verlusten an electrischer Energie, welche durch den Oeffnungsfunken, durch magnetische und dielectrische Hysteresis, sowie endlich auch durch die Joule'sche Stromwärme stattfinden — der Maximalwerth der in einem Inductionsapparat auftretenden secundären Spannung direct proportional der vom primären Schliessungsstrom erreichten Maximalstärke J_1, ferner direct proportional der Quadratwurzel aus dem Selbstinductionscoefficienten der secundären Rolle und endlich umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Capacität des Condensators im primären Stromkreise. Dagegen ist jene Spannung unabhängig von dem Selbstinductionscoefficienten und dem Widerstand der primären, sowie auch dem Widerstand der secundären Spule.

Wäre die Theorie in allen ihren Consequenzen richtig, so müsste man demnach eine um so höhere secundäre Spannung erzielen, je kleiner die Capacität des primären Condensators ist. Dies ist indessen, wie wir oben gesehen haben, nur bis zu einer gewissen unteren Grenze der Fall, da dann der Oeffnungsfunke so stark wird, dass er die Theorie zu Schanden macht. Dass aber dennoch gerade die grössten Inductorien sich mit möglichst kleinen Condensatoren zu behelfen suchen, dafür mögen als ein hervorstechendes Beispiel zwei

Apparate genannt werden, von denen der eine, ein grosser Kohl'scher Inductor von 60 cm Schlagweite, nur einen Condensator von 0,33 Mikrofarad Capacität enthält, während der zweite, ein kleiner Pariser Apparat von nur 3 cm Schlagweite, einen solchen von 7,2 Mikrofarad besitzt und auch benöthigt. Es liegt dies daran, dass bei letzterem die Unterbrechung in Luft, bei ersterem dagegen unter Petroleum stattfindet und daher bei jenem die Oeffnungsfunken erheblich viel grösser sind.

Aus diesen Bemerkungen ergiebt sich weiter, dass zu einem Inductionsapparate, der sowohl für die eine wie für die andere der oben genannten Unterbrechungsarten eingerichtet ist, dementsprechend auch zwei an Capacität ganz erheblich verschiedene Condensatoren gehören, was von den Fabrikanten gewöhnlich nicht bedacht wird.

Das zweite Erforderniss zur Erzielung einer möglichst grossen Secundärspannung besteht nach Gleichung (18) darin, die Grösse L_2, d. h. den Selbstinductionscoefficienten des secundären Stromkreises, möglichst gross zu machen. Dies geschieht einestheils durch Erhöhung der Windungszahl und zweitens auch durch Einbringung eines Eisenkernes. Wie weit die Grösse desselben von Einfluss ist, muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben; es soll hier nur erwähnt werden, dass bei unserem Kohl'schen 30 cm-Apparat die Grösse L_2 bei Anwesenheit des Eisenkernes in der Rolle sechsmal so gross ist als bei Abwesenheit desselben, dass derselbe also nach Formel (18) ungefähr eine $\sqrt{6} = 2,4$ fache Vergrösserung der Secundärspannung hervorbringen dürfte.

Von ganz besonderem Interesse ist nun aber noch die dritte der nach Gleichung (18) die Secundärspannung bedingenden Grössen, nämlich der Maximalwerth des primären Schliessungsstromes. Da dieser sich leicht verändern und auch leicht bestimmen lässt, so müsste sich in dieser Beziehung die Formel (18) leicht prüfen lassen, falls es nur ein Mittel gäbe, die secundäre Spannung zu messen. Da hieran nun aber vorläufig wohl nicht zu denken ist, so schien es mir von Interesse, wenigstens einmal die Grösse der *Schlagweite* bei einem und demselben Apparat für verschiedene Werthe von J_1 festzustellen, und bei diesen Versuchen ergab sich nun die unerwartete Thatsache, dass die *Schlagweite eines Inductors*

— *zwischen positiver Spitze und negativer Platte — dem Maximalwerthe des primären Schliessungsstromes* (J_1) *vollkommen proportional war.* Dieselbe wurde nicht bloss für den Kohl'schen 30 cm-Apparat, sondern auch für denjenigen mit 60 cm langen Funken, also für einen ziemlich grossen Funkenbereich nachgewiesen.

Bei der Wichtigkeit dieses Resultates mögen die Versuche etwas genauer beschrieben werden. Dieselben wurden in ähnlicher Weise angestellt, wie die in der Einleitung angegebenen, welche zur Ermittelung der Beziehung zwischen Funkenlänge und Condensatorgrösse dienten. Während aber dort die Funkenlänge sozusagen die gesuchte Grösse war, wurde sie hier als die bekannte angesehen, d. h. es wurden die Funkenständer zunächst auf eine bestimmte Entfernung eingestellt und dann die zum Ueberbrücken derselben „eben" nothwendige maximale Stromstärke J_1 durch Widerstandsregulirung im primären Kreise bestimmt. Der Kohl'sche Unterbrecherstift wurde dabei wieder mit der Hand in das Hg getaucht und nach einigem Verweilen darin schnell wieder herausgezogen. In dieser Weise ergaben sich die Zahlen der folgenden

Tabelle III.

Abhängigkeit der secundären Funkenlänge f_2 (in Centimetern) von der primären Maximalstromstärke J_1 (in Ampère).

I. Für den 30 cm-Apparat.

f_2	10	15	20	25	30
J_1	1,9	2,7	3,6	4,4	5,8
J_1/f_2	0,190	0,180	0,180	0,176	0,193

II. Für den 60 cm-Apparat.

f_2	10	20	30	40	50	60
J_1	1,35	2,1	3,2	4,1	5,4	7,6
J_1/f_2	0,135	0,105	0,107	0,103	0,108	0,127

Abgesehen von den grössten und kleinsten Funkenlängen in beiden Fällen, für die sich aus leicht erklärlichen Gründen eine normale Wirkungsweise der Apparate nicht mehr erwarten lässt[1]), zeigt sich demnach für beide eine sehr gute Proportionalität zwischen J_1 und f_2, so man also mit Rücksicht auf

1) Bei zu grossen Funkenlängen spielen die Verluste nach *aussen*, bei zu kleinen die im *Innern* eine zu grosse Rolle.

die Gleichung (18) unwillkürlich zu der Folgerung gedrängt wird, *dass hier auch Schlagweite und Spannung einander proportional sein müssen.* Denn wenn auch jene Gleichung noch unter Vernachlässigung verschiedener Factoren abgeleitet ist, so dürfte doch die Berücksichtigung derselben gerade die Proportionalität von E_2 und J_1 nur sehr wenig berühren. Auch kann man nicht sagen, dass die somit gewonnene sehr einfache Beziehung zwischen Spannung und Schlagweite den vielfachen bisher darüber angestellten Beobachtungen widerspricht — bisher wurde bekanntlich stets gefunden, dass die Schlagweiten schneller wachsen als die Spannungen —, da diese letzteren Bestimmungen sich sämmtlich auf *Kugeln* und dann auch auf viel kleinere Potentiale bezogen als sie hier in Frage kommen. Da nun aber die Entwickelung eines Funkens zwischen Spitze und Platte viel leichter vor sich geht als zwischen Kugeln, so kann man also wohl annehmen, dass bei den früheren Beobachtungen die „Uebergangswiderstände“ eine unverhältnissmässig grosse Rolle gespielt haben mögen und zwar eine um so grössere, je kleiner die Funkenstrecke war. So wenigstens liesse sich das damals gewonnene Resultat sowohl wie auch die scheinbare Nichtübereinstimmung desselben mit dem jetzigen leicht verstehen.

Lässt man aber dieses letztere gelten, so würde dann offenbar nichts mehr im Wege stehen, auch für die längsten Blitze der Atmosphäre die zugehörige Spannung zu berechnen. Zunächst hat man zu diesem Zwecke die Zahlenwerthe für diejenige aufzusuchen, welche den Funken unseres 30 cm-Inductors entspricht; und zwar gehe ich dabei nicht von der grössten Schlagweite desselben — bei welcher der Apparat ja nach dem obigen nicht mehr ganz normal arbeitet —, sondern etwa von derjenigen von 20 cm aus. Die Grösse J_1 ist hierfür nach Tab. III zu 3,6 Amp. bestimmt, die Grösse C_1 ferner war $0{,}22 \,.\, 10^{-6}$ Farad, sodass zur Berechnung von E_2 nach Formel (18) also nur noch L_2 fehlt. Diese Grösse ist nun aber — ebenso wie früher L_1 — keine genaue Constante, sondern ihre Grösse hängt von der Anfangsstärke des im Verschwinden begriffenen magnetischen Feldes, oder also auch von der Grösse J_1 ab. Da nun die Bestimmung der Grösse L_2 unter den gesuchten Verhältnissen eine miss-

liche Sache sein würde, so wurde folgender Umweg eingeschlagen. Es wurde zunächst dieselbe für sehr kleine Maximalstromstärken — etwa $^1/_2$ Milliampère — bestimmt und dann unter der Annahme, dass L_2 sich in demselben Verhältniss wie L_1 ändert, der Werth des ersteren für die obige Maximalstromstärke berechnet.

In dieser Weise ergab sich $L_2 = 620$ Henry, sodass mithin die Spannung E_2, welche zur Ueberbrückung einer Schlagweite von 20 cm nöthig ist, sich nach Gleichung (18) zu 191000 Volt ergeben würde. Diese Zahl muss nun aber, da ja bei der obigen Theorie auf die vielfachen Verluste keine Rücksicht genommen wurde, noch um ein erhebliches zu hoch sein. Ohne mich nun vorläufig auf eine Bestimmung jener verlorenen Theile im einzelnen einzulassen, bemerke ich nur, dass die Grösse derselben *in ihrer Gesammtheit* annähernd auch direct aus der Gestalt der Schwingungscurve des Oeffnungsstromes (Fig. 6) geschätzt werden kann. Wären nämlich jene Verluste nicht vorhanden, so würde diese Curve vollkommen ungedämpft verlaufen, der Punkt E also ebenso tief unter der Nullinie liegen wie B darüber. In Wirklichkeit erreicht E jedoch nur ungefähr $^1/_3$ seiner theoretischen Ordinate, sodass mithin der ganze Abfall von B bis E nur etwa $^2/_3$ von dem theoretischen Sollwerth ausmacht. Ein ähnliches muss mithin auch von der secundären Spannung gelten und dieselbe wird also nicht, wie oben berechnet, 191000 Volt, sondern nur etwa *130000 Volt* betragen.

Diese ganze Art der Berechnung ist natürlich noch eine sehr rohe und wird auch hoffentlich bald durch genauere Beobachtungen berichtigt werden können, immerhin glaube ich aber doch, dass die Zahl bis auf 20 Proc. genau sein dürfte. Hält man dieselbe vorläufig fest und geht auf den oben wahrscheinlich gemachten Satz zurück, dass Schlagweite und Spannung einander proportional sind, so würde demnach einem Funken von 1 m Länge eine Spannung von ungefähr 650000 Volt, und einem Blitze von 200 m Länge eine solche von etwa 130 Millionen Volt entsprechen.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass auch in der *primären* Rolle des Inductors sich bei der Oeffnung des Stromes eine ziemlich hohe Inductionsspannung entwickelt, eine Grösse, die

besonders dadurch von Interesse ist, weil sie sich nicht bloss durch Rechnung ableiten sondern auch durch den Versuch annähernd messen lässt. Zu letzterem Zwecke hat man die Enden der Primärrolle mit den Kugeln eines Funkenmikrometers zu verbinden und die Grösse des hier zu erreichenden grössten Funkens zu bestimmen. Ich erhielt dann bei dem mit einem Maximalwerthe $J_1 = 3{,}70$ Amp. beschickten 30 cm-Inductor, wenn die Eisenkugeln des Funkenmikrometers mit directem electrischen Bogenlichte bestrahlt wurden, bei 0,35 mm Abstand derselben noch *stets* einen Funken, bei 0,40 mm aber keinen einzigen mehr, sodass mithin nach den Zahlen von Paschen[1]), wenn man dieselben entsprechend den neueren Versuchen von Warburg[2]) für diese kurz dauernden Potentialdifferenzen umrechnet, der maximale Werth E_1 der primären Oeffnungsinductionsspannung etwa 1780 Volt betragen haben dürfte. Die Theorie ergiebt nun ähnlich wie in Gleichung (17)

$$E_1 = - L_1 \left[\frac{d\,i_1}{d\,t}\right]_m, \tag{19}$$

oder ausgeführt

$$E_1 = J_1 \sqrt{\frac{L_1}{C_1}}. \tag{20}$$

Setzt man hierin $J_1 = 3{,}70$; $L_1 = 0{,}122$ und $C_1 = 0{,}22 \,.\, 10^{-6}$, so erhält man $E_1 = 2750$ Volt. Wegen der Verluste ist nun dieser Werth noch — ähnlich wie früher der von E_2 — um 33 Proc. also auf 1840 Volt zu verkleinern, sodass man also mit Rücksicht auf die vielen, sowohl der Theorie wie auch den obigen Messungen von E_1 anhaftenden Unsicherheiten die Uebereinstimmung wohl als eine recht gute ansehen kann.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, Juli 1897.

1) Paschen, Wied. Ann. **37.** p. 79. 1889.
2) Warburg, Wied. Ann. **59.** p. 1. 1896.

(Eingegangen 17. Juli 1897.)

7. *Ein electrochemisches Verfahren, um Wechselströme in Gleichströme zu verwandeln;* von *L. Graetz.*

(Aus den Sitzungsber. der k. bayr. Akad. d. Wissensch. zu München, vom 1. Mai 1897.)

Die Aufgabe, die positiven und die negativen Stromtheile von Wechselströmen zu trennen, und sie entweder getrennt in verschiedenen Leitungen oder gemeinschaftlich in derselben Leitung nach gleicher Richtung zu senden, ist bei wissenschaftlichen Messungen immer dann von Wichtigkeit, wenn man statt der Electrodynamometer die weit empfindlicheren Galvanometer anwenden will oder muss, z. B. bei einigen Methoden zur Bestimmung der kritischen Geschwindigkeit und bei gewissen Methoden zur Messung des Selbstpotentials. Gelöst wird diese Aufgabe bisher durch die Anwendung von Disjunctoren, bei denen aber bekanntlich eine Hauptschwierigkeit in der Erhaltung constanter Drehungsgeschwindigkeit und in der Veränderung der Contactflächen liegt. Im Grunde dieselbe Methode, nämlich die Benutzung von rotirenden Commutatoren, wird auch in der Electrotechnik zuweilen angewendet. Gewöhnlich aber bewirkt man dort die Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom auf ganz indirectem Wege und nur mit erheblichen Verlusten an Energie, indem man einen Wechselstrommotor und eine Gleichstromdynamo auf dieselbe Axe setzt, von dem Wechselstrom den Motor und damit die Dynamomaschine treiben lässt, und von der letzteren den Gleichstrom abnimmt. Der erzeugte Gleichstrom besteht dabei in keiner Weise aus den Theilen des Wechselstroms, sondern ist ein ganz anderer, mit beliebig anderen Spannungs- und Stromverhältnissen.

Auf eine wesentlich andere und zwar einfachere und sichere Art lassen sich aber diese Aufgaben lösen durch Zuhülfenahme der Polarisationseigenschaften des Aluminiums. Es ist schon lange bekannt [1]), dass eine electrolytische Zelle,

---

1) Buff, Lieb. Ann. **102.** p. 296. 1857; Ducretet, Journ. de phys. **4.** p. 84. 1875.

in welcher die eine Electrode aus Aluminium besteht, eine ausserordentlich starke Schwächung eines hindurchgeschickten Stromes bewirkt, wenn die Aluminiumelectrode die Anode ist und an ihr Sauerstoff auftritt, während sie keine erheblichen Stromänderungen verursacht, wenn die Aluminiumelectrode die Kathode ist. Die Ursache dieser Erscheinung wurde auf die Bildung eines sehr schlecht leitenden Oxyds an der Anode geschoben [1]), also auf einen Uebergangswiderstand, während wahrscheinlicher eine Art von Condensatorwirkung zwischen der Electrode und der Flüssigkeit, also eine Art von dielectrischer Polarisation, zum Unterschied von der gewöhnlichen electrolytischen Polarisation, die richtigere Erklärung bietet.[2]) Die Begründung dieser letzteren Ansicht liegt darin, dass eine jede solche Zelle einer ganz bestimmten, von der Stromdichte abhängigen, electromotorischen Kraft das Gleichgewicht hält, nämlich, nach meinen Messungen, von 22 Volt, sodass Ströme von geringerer Spannung überhaupt nicht durch die Zelle gehen, Ströme von grösserer Spannung aber so, als ob diese Spannung um den Betrag von 22 Volt vermindert wäre. Wollte man einen Uebergangswiderstand annehmen, so müsste dieser der vorhandenen Stromstärke umgekehrt proportional sein, was nicht wohl interpretirbar ist. Gegen die Annahme einer gewöhnlichen electrolytischen Polarisation spricht, abgesehen von der aussergewöhnlichen Grösse derselben, der Umstand, dass auch sehr rasch nach der Unterbrechung des ladenden Stromes eine Polarisation von annähernd diesem hohen Betrag nie zu finden ist. Die beobachtbaren bleibenden Polarisationen halten sich um den Betrag von 1 Volt herum. Eine Condensatorwirkung dagegen würde sowohl die Grösse der vorhandenen Gegenkraft, wie das Aufhören derselben nach Stromöffnung erklären.

Durch eine Reihe von solchen Zellen, hintereinander geschaltet, kann man daher einem primären Strom in der *einen* Richtung eine Gegenkraft entgegensetzen, welche der Anzahl der Zellen mal 22 Volt gleich ist. In dieser Richtung, nämlich in derjenigen, in welcher das Aluminium die Anode ist, geht dann von dem primären Strom, wenn seine Spannung kleiner

1) Beetz, Wied. Ann. **2.** p. 94. 1877.
2) Streintz, Wied. Ann. **32.** p. 116. 1887; **34.** p. 751. 1888.

als der genannte Betrag ist, kein mit empfindlichen Galvanometer messbarer Strom hindurch. In der entgegengesetzten Richtung aber ist der Strom durch die erzeugte Wasserstoffpolarisation nur wenig geschwächt (die Gegenkraft beträgt weniger als 1 Volt für jede Zelle).

Die andere Electrode der Zelle spielt zunächst keine wesentliche Rolle. Sie kann aus Platin oder einem anderen brauchbaren Metall bestehen. Ich habe gewöhnlich Kohlen genommen, wie sie in Bunsen'schen Elementen gebraucht werden. Jedenfalls darf sie für die folgenden Zwecke nicht auch aus Aluminium bestehen. Die Flüssigkeit muss die Eigenschaft besitzen, an der Anode direct oder durch secundäre Processe Sauerstoff zu entwickeln. Es eignen sich also verdünnte Säuren und insbesondere Alaunlösungen (Natron- und Kalialaunlösungen) dazu.

Schickt man durch einen Commutator abwechselnd einen Strom in der einen oder anderen Richtung durch eine solche Reihe von Zellen, so findet man, dass unmittelbar, wie es scheint momentan, die dielectrische Schicht an der Anode sich bildet und bei Umkehrung des Stromes wieder verschwindet. Wie rasch das geschieht, kann man daraus sehen, dass es nicht möglich ist, den Widerstand einer solchen Zelle nach der Kohlrausch'schen Methode mit Wechselströmen und Telephon zu bestimmen. Man erhält kein Verstummen des Telephons, sodass auch bei diesen raschen Wechseln die Zelle nicht bloss Widerstand, sondern auch Capacität zeigt.

Sendet man nun durch eine solche Reihe von Zellen einen *Wechselstrom* hindurch, und wählt man die Zahl der Zellen so gross, dass die Anodenpolarisation die Spannung des Wechselstromes überwiegt oder mindestens ihr gleich ist, so sieht man, dass die positiven Stromtheile, in welchen Aluminium Anode würde, alle nicht hindurchgelassen werden und dass nur die negativen Stromtheile hindurchgehen. Es sind also aus dem Wechselstrom die Stromtheile einer bestimmten Richtung abgesondert und es geht infolge dessen ein (unterbrochener) Gleichstrom durch die Leitung. Dieser Gleichstrom hat aber naturgemäss nur ungefähr die halbe Stärke des vorherigen Wechselstromes. Ein Verlust der halben Energie ist allerdings damit nicht verbunden. Da die positiven Stromtheile

gar nicht zu Stande kommen, so ist zur Erzeugung des Stromes auch nur die halbe Energie nothwendig.

Man kann aber ebenso in einem zweiten Stromkreis die anderen Stromtheile für sich auffangen, indem man eine zweite Batterie von solchen Zellen in umgekehrter Anordnung mit den Polen der Wechselstromquelle verbindet.

In Fig. 1 ist M die Wechselstromquelle, A und B sind solche Batterien aus Aluminiumzellen, die langen Striche bedeuten die Aluminiumelectroden, die kurzen die anderen Electroden.

In dem Draht W fliessen die gleichgerichteten Stromtheile der einen Art, in dem Draht W_1 die gleichgerichteten

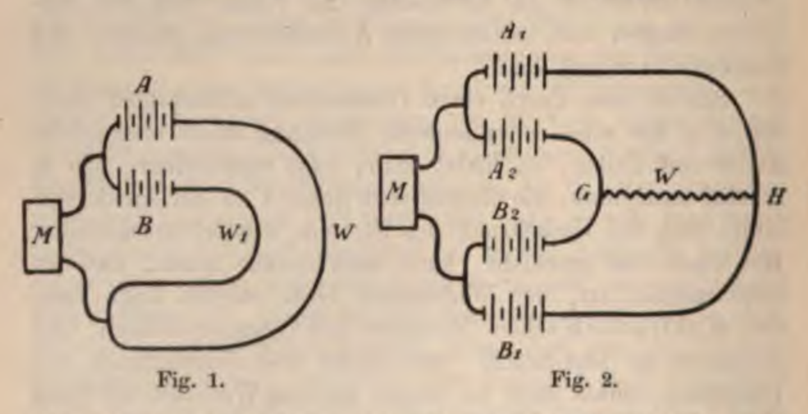


Fig. 1. Fig. 2.

Stromtheile der anderen Art. Die beiden Stromtheile sind so getrennt und je durch einen besonderen Leiter gesendet. Der Apparat vertritt vollkommen einen Disjunctor und besitzt keine beweglichen Theile.

Man kann aber endlich auch durch eine besondere Schaltung die beiden Stromtheile durch denselben Draht nach derselben Richtung senden, sodass damit vollständig der Wechselstrom in pulsirenden Gleichstrom verwandelt ist. Zu dem Zweck schaltet man, wie in Fig. 2, an jeden Pol der Wechselstromquelle zwei entgegengesetzt geschaltete Batterien A_1 A_2 und B_1 und B_2 nebeneinander, verbindet hinten die gleichnamigen Pole (A_1 mit B_1 und A_2 mit B_2) und verbindet diese endlich, bei G und H, durch denjenigen Draht W, in welchem der Gleichstrom fliessen soll. Man sieht leicht, dass in dem

Draht W stets ein gleichgerichteter Strom fliesst, welches auch die augenblickliche Stromrichtung des Wechselstromes sei. Denn wenn der obere Pol von M positiv ist, so geht der Strom von M über A_1 H G B_2 nach dem unteren Pol. Und wenn der untere Pol positiv ist, so geht der Strom über B_1 H G A_2 nach dem oberen Pol, also beide Male in der Richtung von H nach G.

In der That konnte ich bei einer Schaltung dieser Art in dem Draht W von einer kleinen Wechselstrommaschine einen Gleichstrommotor treiben lassen, ich erhielt Galvanometerangaben und Kupferniederschläge ganz so, als ob die Stromquelle M nicht eine Wechselstrommaschine, sondern eine Gleichstrommaschine gewesen wäre.

Was den Betrag der Energie anbetrifft, den man bei dieser Umwandlung von Wechselströmen in Gleichströme nach der letzten Aordnung verliert, so hängt dieser natürlich ab von dem Widerstand der Zellen einerseits und von dem Verhältniss der Grösse der Polarisation in der einen Richtung zu der in der anderen Richtung. Der Widerstand der Zellen kann durch Vergrösserung der Querschnitte auf beliebig kleine Beträge hinuntergebracht werden. Die Grösse der Polarisation, bei welcher Aluminium Kathode ist, hängt einigermaassen davon ab, welches Metall die zweite Electrode bildet. Unter geeigneten Umständen kann man bewirken, dass die Sauerstoffpolarisation mindestens 20—25 mal so gross ist, wie die Wasserstoffpolarisation, sodass man auf diese Weise bei genügend grossen Zellen bis zu 95—96 Proc. der Energie des Wechselstromes in Gleichstromenergie umwandeln kann.[1])

München, Physik. Inst. d. Univ., 25. April 1897.

---

1) Nach der ersten Publikation dieser Arbeit (1. Mai) ist in der Electrotechn. Zeitschr. vom 24. Juni ein Aufsatz erschienen, aus dem hervorgeht, dass die Accumulatorenfabrik Pollak in Frankfurt a/M. dasselbe Verfahren gefunden hat und im Grossen zu verwenden beabsichtigt.

(Eingegangen 30. Juni 1897.)

8. *Zur Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion an Metallen*[1]; *von Hubert Kath.*

Vorbemerkung.

Die vorliegende Untersuchung wurde angeregt durch eine Aufgabe der Philosophischen Facultät der Universität Berlin über die Messung der Phasenänderung, welche die parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componenten des Lichtes einzeln bei der Reflexion an Metallen erleiden. Da die damals von mir in einer kleinen Arbeit erzielten Resultate Beifall fanden, habe ich mich bemüht umfangreichere Untersuchungen anzustellen, die ich hier zugleich mit den früheren veröffentliche. Das überaus freundliche Entgegenkommen des Hrn. Prof. Dr. Rubens ermöglichte es mir, in dem damals von ihm geleiteten Berliner Physikalischen Institut diese Beobachtungen zu vollenden, und ich erfülle gerne die Pflicht, ihm hier meinen Dank auszusprechen.

I. Frühere Arbeiten und Wahl der Methode.

Die Bestimmung der Phasenänderung, welche die parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componenten des Lichtes bei der Reflexion an Metallen erleiden (absolute Phasenänderung nach Wernicke)[2], ist schon vielfach versucht worden. Es darf hier von einer eingehenden Besprechung der gesammten diesbezüglichen Literatur abgesehen werden, da dieselbe in dem „Handbuche der Physik"[3] eine umfassende Darstellung gefunden hat, nur die neueren Arbeiten seien hier noch einmal kurz erwähnt.

---

1) Die nachstehende Arbeit ist eine kürzere Bearbeitung der Inaug.-Dissertation (Berlin 1897) gleichen Titels. Die Resultate sind ungekürzt mitgetheilt.

2) Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 198. 1876.

3) Vgl. Handbuch der Physik von Winkelmann, **2.** 1. Theil p. 827 ff. (Drude).

Hr. Glan[1]) und Hr. Hennig[2]) haben beide die Interferenzen Newton'scher Ringe zum Messen der Phasenänderung angewandt und es gelang dabei ersterem nicht nur, für verschiedene Einfallswinkel die Werthe festzulegen, sondern er konnte auch die Aenderung der Phase mit der Farbe des Lichtes beobachten. Von Metallen wurden allerdings nur Stahl und Silber — letzteres schon unter grossen Schwierigkeiten untersucht. Hr. Hennig dagegen stiess bei seinen Messungen auf so grosse Beobachtungsfehler, dass er die Methode überhaupt für ungeeignet erklärt.

Hr. Wernicke[3]) benutzte dann die spectralen Interferenzen planparalleler Blättchen und stellte für Silber eine Beschleunigung von $\frac{1}{4}\lambda$ ohne wesentliche Aenderungen mit dem Einfallswinkel fest.

Hr. Drude[4]) hat dann in einer eingehenden Arbeit eine grössere Zahl Messungen veröffentlicht, die sich auf die Phasenänderung an Silber bei 0° Incidenz beziehen, ausserdem giebt die Arbeit durch Veröffentlichung der Berechnungen einen werthvollen Einblick in die Schwierigkeit der Messungen und die Genauigkeit der Resultate. Benutzt wurden hierbei die Interferenzen der schwach keilförmigen Blättchen in Natriumlicht.

Man kann nun eine Methode zur Bestimmung der absoluten Phasenänderung in Luft auf folgender Betrachtung aufbauen, welche sich auf die Beobachtung der spectralen Interferenzen planparalleler Blättchen in polarisirtem Licht stützt.

Setzt man die Dicke der dünnen Schicht $= d$,
ihren Brechungsexponenten $= \nu_\lambda$,
die Wellenlänge des Interferenzminimums $= \lambda$ (in Luft),
den Einfallswinkel $= e$,
die Beschleunigung an der vorderen Fläche $= P(v)$,
" " " " hinteren Fläche $= P(h)$,

so besteht für das Minimum von der Ordnungszahl n die bekannte Beziehung

1) Glan, Pogg. Ann. **155.** p. 248; Wied. Ann. **7.** p. 640. 1879; **47.** p. 253. 1892.

2) Hennig, Gött. Nachr. p. 366. 1887.

3) Wernicke, Pogg. Ann. **159.** p. 198; Wied. Ann. **25.** p. 203. 1885.

4) Drude, Wied. Ann. **50.** p. 595. 1893; **51.** p. 577. 1894.

$$\frac{2\,d\,\nu_\lambda \cos e}{\lambda_n} = n + \tfrac{1}{2} - P(v) + P(h).$$

Für Luft als Medium des dünnen Blättchens wird nun

$$\nu_\lambda = 1,$$

sodass für $n = 1, 2, 3 \ldots$ nur noch die Werthe der λ_n und vielleicht der P sich ändern.

Ueber das Vorzeichen der Glieder P gilt dabei folgende Betrachtung. Hat man die Gleichnng

$$\frac{2\,d \cos e}{\lambda} = n + \tfrac{1}{2},$$

also keine Phasenänderung und fügt rechts ein positives P hinzu, so würde man durch eine gleichzeitige Vergrösserung von d wieder das Gleichgewicht herstellen können. Ein positives P ist also gleichwerthig einer Verkleinerung der Dicke d, also gleichwerthig einer Verzögerung an der Vorderfläche oder einer Beschleunigung an der Hinterfläche des Blättchens, sodass in der Formel beide P als Beschleunigungen angesetzt sind.

Sehen wir nun zunächst von der Veränderlichkeit des P mit der Wellenlänge ab, so ergeben sich für verschiedene Ordnungszahlen die Gleichungen:

$$2\,d \cos e \cdot \frac{1}{\lambda_{n-1}} = (n-1) + \frac{1}{2} - P(v) + P(h),$$

$$2\,d \cos e \cdot \frac{1}{\lambda_n} = n + \frac{1}{2} - P(v) + P(h),$$

$$2\,d \cos e \cdot \frac{1}{\lambda_{n+1}} = (n+1) + \frac{1}{2} - P(v) + P(h).$$

Die Werthe $1/\lambda$ steigen also jedesmal um den gleichen Betrag, nämlich $1/2\,d \cos e$, wenn n um Eins wächst.

Hierdurch ist es möglich, aus den reciproken Wellenlängen der aufeinanderfolgenden Streifen, deren Ordnungszahl übrigens noch nicht bekannt ist, nach der Methode der kleinsten Quadrate $(2\,d \cos e)$ oder dessen reciproken Werth direct zu berechnen, ohne dass man z. B. durch Wegkratzen der Silberbelegung erst besondere Werthe der Phasenänderung schafft, wie es sonst üblich ist.

Es finden hier überdies noch die vereinfachten Formeln „für gleiche Intervalle“[1]) Anwendung, sodass die Rechnung

1) Kohlrausch, Leitfaden § 3.

ziemlich einfach wird. Hat man nun $(2\,d\cos e)$ gefunden, so ergiebt die Division dieses Werthes durch ein λ_n die ganze rechte Seite der Gleichungen, also

$$n + \frac{1}{2} - P(v) + P(h).$$

Wenn also z. B. $P(v) = 0$ ist (Beschleunigung an Luft in Glas nach Fresnel), so würde ein derartig berechneter Werth von beispielsweise

$$17{,}83 = 17 + 0{,}5 + 0{,}33$$

besagen, dass die Ordnungszahl 17 ist und die Phasenänderung an der unteren Fläche $= 0{,}33\,\lambda$ Beschleunigung. Man könnte aber die Ordnungszahl des Interferenzstreifens zu 18 annehmen und müsste dann als Phasenänderung eine Verzögerung von $0{,}67\,\lambda$ ansetzen, sodass: die Frage „Phasenverzögerung oder Beschleunigung?“ noch besonders zu lösen ist.

An der Art der Rechnung ändert es nichts, wenn die Phase mit der Wellenlänge derart veränderlich ist, dass als erste Näherungsformel

$$P = P' - \frac{1}{\lambda} P''$$

gesetzt werden darf. Man erhält dann einfach

$$[2\,d\cos e + P'']\frac{1}{\lambda_n} = n + \frac{1}{2} - P(v) + P'$$

und man findet also den Werth P', dessen Bestimmung auch wohl zunächst wichtig ist, während man statt mit $2\,d\cos e$ mit einem um P'' grösseren Werthe rechnet.

Ueber die Grösse von P'' giebt annähernd die weiter unten gegebene Zahlenfolge für Silber hinter Glimmer Auskunft. Es wäre dort für parallel polarisirtes Licht

$$P = P' - \frac{1}{\lambda}\,0{,}044 \text{ (λ in tausendstel mm)}.$$

Es liegen aber wohl noch zu wenig Resultate vor, um hieran weitere Schlüsse zu knüpfen.

Dass diese Methode auch erlaubt, Spiegel aus massivem Metall zu untersuchen, darf wohl als ein besonderer Vortheil bezeichnet werden. Im Folgenden sind allerdings noch die weniger kostspieligen Niederschläge auf ebenen Glasplatten angewandt worden, weil erstere nicht erreichbar waren.

Experimentell erfordert diese Methode eine ähnliche Anordnung wie die Wernicke's und bedingt wie diese nur kleine Spiegelflächen.

II. Der Beobachtungsapparat.

a) Die Spiegel.

Die Schwierigkeit der Herstellung reiner Spiegelflächen ist aus einer grossen Zahl neuerer Arbeiten bekannt.[1]) Da die Einwirkung einer andersgearteten Oberflächenschicht nicht zu bezweifeln ist, muss man also zunächst jede Möglichkeit für die Entstehung derselben auszuschliessen suchen. In dieser Hinsicht habe ich es bei Spiegeln *hinter* einem durchsichtigen Blättchen stets vermieden, das letztere vor der Versilberung mit irgend welchen anderen Substanzen in Berührung zu bringen, und ich benutzte deshalb Glimmerblättchen, die unter Wasser abgespalten[2]), aus diesem Wasser direct in die Versilberungsflüssigkeit gebracht wurden.

Immerhin kann man bei der chemischen Versilberung keine Gewähr dafür übernehmen, ob von den fremden Stoffen, die in der Versilberungsflüssigkeit anwesend sind, nicht auch Theile in den Spiegelbelag mit hineingezogen werden, und ich habe deshalb gerne die Gelegenheit benutzt, durch Zerstäubung der Kathode im Vacuum hergestellte Spiegel zu untersuchen. Hr. Boas[3]) hat dieses Verfahren derart vervollkommnet, dass man bei Beobachtung genügender Vorsichtsmaassregeln den Erfolg stets gewährleisten kann. In Bezug auf die nähere Ausführung darf ich hier auf die betreffenden zwei Patentschriften und auf eine in Aussicht stehende eingehendere Veröffentlichung des genannten Herrn verweisen, hier sei nur folgendes erwähnt.

Flache, gegen 20 cm breite und 10 cm hohe Vacuumgefässe enthielten eine breite Scheibe des zu verwendenden Metalles als Kathode, darunter — etwa 2 cm entfernt und wie die Kathode horizontal gelagert — die zu bestäubende sorgfältigst gereinigte Glasplatte. Man konnte, wie hier gleich bemerkt sein mag, übrigens die geringste an dem Glase haften-

1) Vgl. z. B. Schmidt, Wied. Ann. 52. p. 157. 1894.

2) Es empfiehlt sich, dazu ein papierdünnes Elfenbeinmesser zu benutzen.

3) Boas, D.R.P. Nr. 82 247 und Nr. 85 435.

gebliebene Unreinigkeit sofort an dem wechselnden Glanz des Spiegels erkennen, nachdem die Zerstäubung vollendet war, und es wurden natürlich derartige Präparate auch, trotzdem sich die störende Substanz nur an der Rückseite befand, nicht zur Beobachtung benutzt. Der Umstand, dass die Kathode eine grosse, den Spiegel noch an Grösse übertreffende Fläche hatte, bedingte einen durchaus gleichmässigen Belag, sodass die einzige grössere Schwierigkeit eigentlich nur in der Herstellung eines sauerstofffreien Vacuums lag. Letzteres wurde durch eine automatische Raps'sche Pumpe erzeugt, und es kam nur darauf an, durch häufiges Ausspülen des ganzen Apparates mit reinem Wasserstoff die schädlichen Gase zu entfernen. Dieses Ausspülen wurde dann auch während der ganzen Dauer des Processes ständig fortgesetzt, indem die Pumpe weiter arbeitete, und von Zeit zu Zeit geringe Mengen electrolytisch erzeugten und gereinigten Wasserstoffes eingelassen wurden. Als Kriterium diente stets die Beobachtung des Spectrums, welches durch die Entladungen des benutzten Inductoriums erzeugt wurde. Ich bin Hrn. Boas zu Dank verpflichtet, sowohl für die Ueberlassung seiner Apparate, wie für die Mittheilung der einzelnen Erfahrungen, die zum Gelingen derartiger Verfahren stets nöthig sind.

Es können nach dieser Methode mit Leichtigkeit gute Spiegel aus den Edelmetallen hergestellt werden — auch die Zerstäubung anderer Metalle scheint aussichtsvoll — sodass in dieser Arbeit ausser Beobachtungen an Silberspiegeln auch eine wenngleich beschränkte Zahl von Versuchen mit Gold- und Platinniederschlägen beschrieben werden konnte.

Bei dieser Art des Verfahrens ist es unmöglich, dass fremde Substanzen in den Spiegel gelangen, wenn — und dies war ja stets die Hauptsorge — der Ausschluss von Sauerstoff Freiheit von Oxyd bedingte; darum zeigten dann auch die fertigen Spiegel des Silbers jenes satte Blau, die von Gold das Blaugrün, welche als charakteristische Farben der reinen Metalle bekannt sind, während Platin eine graublaue Färbung im durchscheinenden Licht aufwies. Bei den für die nachfolgenden Versuche angefertigten Metallbelegen war übrigens die Dicke stets soweit getrieben, dass nur gerade noch eine Spur von Licht durchgelassen wurde.

Als wahrscheinlich darf man wohl annehmen, dass ein Theil des Wasserstoffes in den Metallen verdichtet wird; es wurden nun auch nach der Vollendung des Belages die Spiegel stets eine Zeit in Wasserstoff belassen, sodass die an der Oberfläche adsorbirte Gasschicht ebenfalls Wasserstoff war: man hat so wenigstens nur einfache Verhältnisse und eine definirbare Oberfläche an den zu untersuchenden Spiegeln. Dass bei dem nun folgenden Ueberdecken des Spiegels mit einer reinen Glasplatte und Zusammenpressen beider zur Erzeugung eines Luftblättchens jede Berührung der Spiegelfläche mit den Händen oder anderen Gegenständen vermieden wurde, bedarf kaum der Erwähnung.

b) Die übrigen Apparate.

Die Methode, nach welcher die Beobachtung geschah, war, kurz beschrieben, folgende. Ein schmales Lichtband, dessen Richtung durch zwei Spalte definirt war, fiel durch das bewegliche Rohr eines Spectrometers auf das „dünne Blättchen"; in der Richtung des reflectirten Strahles befand sich nahe an dem Spiegel ein Spalt, von dem durch Prisma und photographisches Objectiv ein Spectrum auf die photographische Platte entworfen wurde, sodass hier die Interferenzen des Blättchens aufgezeichnet wurden.

Die *Lichtquelle* (vgl. Fig. 1) bestand dabei in der positiven Kohle einer Bogenlampe E, deren Bild auf den Spalt S_1 durch eine Projectionslinse entworfen wurde und dort stets in solcher Höhe gehalten werden konnte, dass nur das Licht der glühenden Kohle durch den Spalt S_1 — der übrigens kaum $1/2$ cm Länge hatte — weiter ging. Mehrfache Vorversuche hatten gezeigt, dass die Benutzung einer glühenden Fläche und damit eines continuirlichen Spectrums absolut nothwendig war, indem die Interferenzstreifen bei einem Linienspectrum, selbst wenn es so viele Linien enthielt, wie das des Eisens, keine deutlich erkennbare Grenze von Maximum und Minimum aufwiesen. Die vereinzelten Linien, welche trotz der angewandten Vorsicht noch an den Stellen des Spectrums bemerkbar wurden, wo die Banden der Kohle[1]) sich befinden, vermochten sogar häufig die Lage von Streifen an dieser Stelle so zu über-

1) Vgl. Kayser und Runge, Wied. Ann. 38. p. 80. 1889.

decken, dass dieselben bei der Berechnung als unsicher ausgeschieden werden mussten: im übrigen war aber die Continuität eine recht gute.

Die Einführung des electrischen Lichtes überhaupt halte ich für einen besonderen Fortschritt gegenüber der bisher üblichen Benutzung von Sonnenlicht bei der Wernicke'schen Anordnung; sie ermöglichte es, die bisher in ihrer Abhängigkeit von der Witterung so zeitraubende Methode derart zu vereinfachen, dass ich im Verlauf weniger Stunden eine Unter-

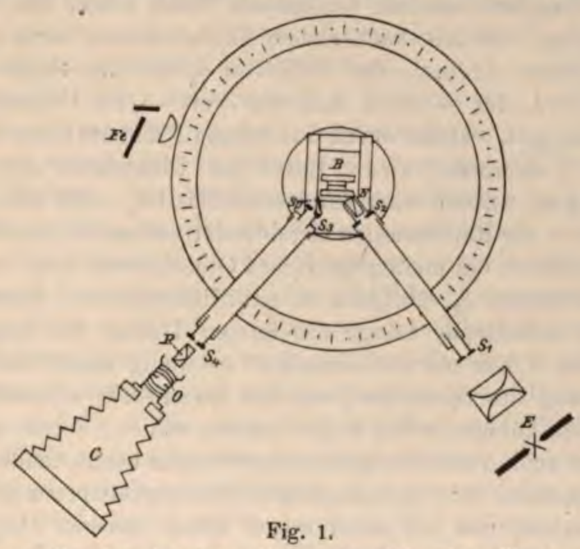


Fig. 1.

suchung vollenden konnte, die sonst sich über Tage erstreckt haben würde. Allerdings waren die gleich zu erwähnende photographische Aufnahme und das Entwerfen eines Vergleichsspectrums nothwendige Ergänzungen dieser Abänderung.

Eine Linse[1]), die durch einen zweiten Spalt S_2 bis auf 1 mm abgeblendet war, machte das von S_1 kommende Licht (von ihrem Brennpunkt) streng parallel, und ein Nicol N liess nur die jeweilig gebrauchte Polarisationsrichtung senkrecht oder parallel zur Einfallsebene durchgehen.

Das dünne Blättchen mit dem Spiegel befand sich auf dem Spectrometertischchen, genau senkrecht zur Ebene desselben ausgerichtet, in einer Schlittenführung B, damit man

1) In der Figur nicht gezeichnet.

durch Parallelverschiebung der Glasplatten die Versetzung des Lichtstrahles wieder aufheben konnte, welche beim Durchgange durch die vordere etwa 2,7 mm starke Glasplatte entstand. Da nämlich die beiden Collimatoren des Spectrometers genau auf die Axe desselben gerichtet waren, so würden die zu ihnen gehörigen Strahlen sich nicht in der Axe, sondern etwas dahinter getroffen haben und zwar um so weiter zurück, je stärker die Richtungsänderung des Strahles durch die Brechung war. In unserm Falle ist also der Spiegel mit der vor ihm befindlichen Glasplatte um ein bestimmtes Stück hinter die Axe zu verschieben, das mit wachsendem Einfallswinkel stets grösser wird: sodass dadurch das Bild von S_2 auf den Spalt S_3 geworfen wird, der — etwa 0,02 mm weit — als Ursprung des Spectrums gilt, welches durch das Prisma P und die Linse O in die Camera C entworfen wird. Bevor der Lichtstrahl durch das Prisma ging, wurden noch durch einen Spalt S_4 — der etwa 1 mm weit war — die Randstrahlen abgeblendet, sodass die Linse O (wie schon erwähnt, ein photographisches Objectiv) ein sehr scharfes Bild des Spaltes S_3, übrigens in natürlicher Grösse, wiedergab.

Die bedeutende Länge des letzten Theiles des Apparates von etwas 1,5 m machte denselben so wenig stabil, dass eine Kalibrirung des Spectrums, wie ich sie ein für allemal hätte vornehmen können, wenig sicher zu sein schien; ebenso würden sich wohl auch durch Temperaturänderungen leicht Aenderungen der Dispersion des (geradsichtigen) Flüssigkeitsprismas P ergeben haben, das ich sonst wegen seiner starken Dispersion nicht gerne missen mochte. Dagegen giebt jetzt der ausgezeichnete Atlas des Eisenspectrums von Kayser und Runge[1]) ein äusserst bequemes Mittel, um in der Form eines Vergleichsspectrums jeden Punkt eines Spectrums mit grösster Genauigkeit festzulegen, da infolge der grossen Zahl von Linien an jeder Stelle leicht zwei naheliegende Eisenlinien vorhanden sind, zwischen denen die Interpolation als durchaus fehlerfrei gelten darf. Man darf sich dieses Kalibrirungsspectrum aber nicht in dem Bogen der electrischen Lampe erzeugen, etwa durch Einführung von Eisensalzen, da hierdurch, wie schon oben erwähnt wurde, sofort die Interferenzstreifen unsicher

1) Kayser und Runge, Sitzber. der Akad. d. Wissensch. zu Berlin **37**. p. 915. 1888.

werden, und es erwies sich deshalb nur die folgende Anordnung als brauchbar. Vor dem Spalt S_3, auf den ja das Spectrum bezogen war, befand sich ein schräg gestellter Spiegel *Sp*, dessen Mitte ungefähr auf 5 mm durchbrochen war und hier den von *B* kommenden Strahlen freien Durchgang gestattete: oben und unten dagegen reflectirte er das von einer Eisenlampe *Fe* kommende Licht in den Spalt S_3, sodass auf der photographischen Platte in *C* ein dreitheiliges Spectrum entstand, dessen oberes und unteres Feld das Linienspectrum des Eisens und dessen Mitte auf dem Hintergrunde des continuirlichen Spectrums der positiven Kohle das zu untersuchende Interferenzenbild enthielt.

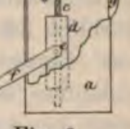


Fig. 2.

Die Eisenlampe hat sich in ihrer Einfachheit recht brauchbar erwiesen und verdient darum wohl eine nähere Beschreibung, da diese Art der Kalibrirung des Spectrums sich vielleicht auch für andere optische Messungen empfehlen dürfte. Sie bestand (vgl. Fig. 2) aus einer horizontal, etwas schräg nach hinten gelagerten Eisenplatte *b* und einem senkrecht stehenden Stab *c*, der in der Fassung *d* um die Axe *e* drehbar befestigt war. Das Ganze wird von dem Gehäuse *a* gehalten. Die Stromzuführungen sind nicht in der Figur gezeichnet. Eine Linse *g*, auf die Stelle eingestellt, wo Stab und Platte sich bei der Drehung des letzteren berühren mussten, entwirft dann von dem electrischen Lichtbogen, den man von der gleichen Quelle wie die Lampe *E* speisen kann, ein Bild auf den Spiegel *Sp* (Fig. 1). Bildet sich auf den Electroden eine nicht leitende Oxydschicht, die besonders nach dem Verlöschen des Bogens häufig das Zustandekommen desselben wieder verhindert, so kann man dieselbe leicht absprengen, indem man die Stange durch Drehung von *d* mittels des Handgriffs *f* kräftig gegen die Platte anschlagen lässt; ebenso kann man durch geringes Drehen des Stabes die Länge des Bogens richtig einstellen, und damit eine bläuliche Färbung der Flamme, welche die besten Linien ergiebt, erzielen. Diese Lampe vermeidet mehrere Schwierigkeiten, welche die Herren Kayser und Runge bei den vorher erwähnten Aufnahmen mit einer anderen Construction als störend empfanden, nämlich das Aneinanderhaften der Electroden und die Störung durch Schlacke; auf das Festhalten

des Bogens durch ein magnetisches Gebläse habe ich dagegen weniger Gewicht gelegt, vielmehr nur darauf geachtet, dass bei dem Wandern des Bogens der Lichtschein in die Collimatorrichtung $S_3 S_4$ fiel, und nöthigenfalls wurde durch Verschieben der Lampe nachgeholfen. Der über das Spaltrohr oben hinausragende Spiegel *Sp* ermöglichte dabei eine leichte Controlle der Richtung des Scheines.

An photographischen Platten habe ich verschiedene Sorten mit gleichem Erfolge angewandt, empfehlenswerth ist es nur empfindliche, aber trotzdem glasklar arbeitende Platten zu nehmen. Diese Platten wurden zunächst mit H. W. Vogels „Photoazalin"[1]) roth-empfindlich gemacht und dann in passende Streifen 13×2 cm zerschnitten: entwickelt wurden sie nach der Exposition meist mit Glycin, das sehr klar und zart arbeitete, sodass ich im Violetten z. B. Linien geringster Intensität deutlich erkennbar aufnehmen konnte, trotzdem das ganze Spectrum von $0{,}650\,\mu$ bis 0,360 etwa nur 10 cm lang war. Benutzt wurden übrigens für die nachfolgenden Rechnungen nur Beobachtungen von $0{,}600\,\mu$ bis $0{,}390\,\mu$, weil an der Grenze im Roth die Intensität plötzlich stark abnimmt und im Violett bei 0,388 eine Kohlebande einsetzt, die jede genaue Bestimmung der Lage eines Interferenzstreifens unmöglich macht.

Der Gang einer Untersuchung war nun etwa folgender. Das Spectrometer war nach dem bekannten Verfahren zunächst in sich justirt, und die Nullstellung der Collimatorröhren festgestellt; ebenso war die Camera, Prisma und Spalt S_3 so eingestellt, dass das Spectrum auf eine möglichst weite Strecke scharfe — und natürlich auch senkrechte — Linien zeigte. Dann wurden die aufeinandergelegten Glasplatten, deren eine den Spiegel trug, mittels zweier Paare Holzleisten, die durch je zwei Schrauben zusammengeschraubt werden konnten, oben und unten zusammengepresst und die vier Schrauben so angezogen, dass in der Mitte der Platten eine gleichmässige Newton'sche Farbe auftrat, die überdies etwa 20 Interferenzen im Spectrum erzeugen musste, eine Zahl, die nach meiner Erfahrung am passendsten war. Der Spiegel wurde nun auf dem Tischchen des Spectrometers ausgerichtet und seine Nullstellung bestimmt, sodass bei der nun folgenden Einstellung

1) Actiengesellschaft für Anilinfarbenfabrikation, Berlin.

der verschiedenen Einfallswinkel stets sowohl am Tischchen der Einfallswinkel selbst wie am Collimator S_1 S_2 das Doppelte davon eingestellt wurde, und also auf diese Art eine ständige Controlle ausgeübt werden konnte. Die electrische Bogenlampe E war zur leichteren Beweglichkeit mit ihrer Linse auf einem besonderen Tischchen mit Rollen aufgestellt, sodass auch sie leicht den Bewegungen des Collimators folgen konnte. Nun war alles zum Exponiren der Platte bereit, und zwar begann dasselbe mit dem Anlassen der Bogenlampe, der nach einer Minute die parallel geschaltete Eisenlampe folgte; nach zwei weiteren Minuten wurde letztere abgestellt, und nach vier Minuten war die ganze Belichtung vollendet.

Die vollständige Versuchsreihe für jeden Spiegel bestand meist in je zwei Aufnahmen (Nicol parallel und senkrecht zur Einfallsebene) für jeden der 7 Einfallswinkel 15°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80°, und dauerte höchstens 2 Stunden; das Entwickeln erfolgte erst nach dieser Zeit, da nur wenige Aufnahmen misslangen, und so keine ständige Controlle nöthig war.

c) Die Ausmessung der Platten.

erfolgte sehr einfach durch Ueberdecken eines in Glas geätzten, in Zehntelmillimeter getheilten Maassstabes, dessen Mittellinie auf den bezüglichen Interferenzstreifen des Mittelfeldes eingestellt wurde, sodass man oben und unten die Entfernung zweier Spectrallinien von der Mitte des Interferenzstreifens bis auf zehntel und hundertstel Millimeter, wobei letztere geschätzt wurden, ablesen konnte. Zur Erleichterung des Verfahrens lag dabei die Platte auf einem Glasschlitten (der von unten durch einen Spiegel erleuchtet werden konnte) auf dessen beweglichem Mittelstück, während das Mikrometer auf den festen Theilen auflag. Der geringe Zwischenraum zwischen Glasmikrometer und beweglicher Platte bedingte natürlich eine Parallaxe; diese war aber leicht unschädlich zu machen, wenn man zwischen Einstellung auf den Interferenzstreifen und Abschätzen der Entfernung der Spectrallinien das Auge ruhig hielt. Eine Lupe, welche das Ablesen erleichterte, unterstützte übrigens auch zugleich dieses Festhalten der Sehrichtung.

Der Atlas von Kayser und Runge[1]) lag dabei stets vor

1) Sitzungsber. d. k. Ak. d. Wissensch. zu Berlin 1888 (Sonderabdruck) **37.** p. 915.

den Augen, sodass jede Linie auf der Platte sofort in den Tafeln aufgesucht werden konnte. Es verursachte zuerst etwas Mühe, die Linien eines so zusammengedrängten Spectrums von höchstens 10 cm, wie es das meine war, mit denen des etwa $2^1/_2$ m langen Atlasses zu identificiren; nachdem ich aber nach etwa zwei Wochen einmal alle Linien einer Aufnahme in dem Atlas wieder aufgefunden hatte, war dieses Wiedererkennen so leicht geworden, dass selbst durch Solarisation umgekehrte und daher „doppelt" erscheinende Linien keine Irrthümer mehr veranlassen konnten.

Die Genauigkeit der Ablesungen an den Linien und damit der Auswerthung des Spectrums übertrifft die der Einstellung auf die Mitte des Interferenzstreifens so erheblich, dass man sagen darf: erstere verursache überhaupt keine Fehler. Recht unangenehm ist dagegen die scheinbare Verschiebung der Minima infolge der wechselnden Intensität des Spectrums. Man muss bei den Spectralinterferenzen mit dieser Fehlerquelle ungefähr ebenso rechnen, wie bei den Interferenzen keilförmiger Blättchen mit dem ungleichmässigen Abfall des Keiles, nur sind bei der ersteren Methode die Ursachen der Ungleichförmigkeit des Spectrums, nämlich: Eigenart der Lichtquelle, Absorption im Apparat und verschiedene Farbenempfindlichkeit der Platte, stets dieselben und damit sind die Fehler derselben ebenfalls die gleichen bei allen Beobachtungen. Da man ausserdem die Stellen, wo plötzlich die Intensität abnimmt, stets auf den Negativen erkennen kann, braucht man nur Interferenzstreifen an diesen Orten von der Berechnung auszuschliessen, um obige Fehler zu vermeiden. Eine schwächere oder stärkere Intensität des Eindruckes auf der Platte macht dagegen, wenn nur eben nicht gerade der Uebergang zwischen beiden in Frage kommt, keine besonderen Schwierigkeiten, da man durch stärkere oder schwächere Beleuchtung allen Intensitätsverhältnissen des photographischen Bildes so gerecht werden kann, dass sich der Interferenzstreifen von seinem Hintergrunde abhebt. Es darf hierbei vielleicht noch besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass Interferenzen der Metallspiegel ein ganz anderes Bild geben als diejenigen durchsichtiger Blättchen. Hat man bei diesen scharf sich abhebende Maxima und Minima, deren Uebergänge auf der photographi-

schen Platte kaum $^1/_5$ der Streifenbreite ausmachen, so ist bei der Anwendung von Metallbelegen der Uebergang vom Hellen zum Dunkeln mehr continuirlich, sodass es einige Sorgfalt erfordert, um durch das Entwickeln die Contraste zu verstärken, ohne wiederum durch zu „hartes" Entwickeln die schwächeren Spectrallinien zu vernichten. Eine weitere Ursache für diese Schwierigkeit liegt darin, dass das Spectrum ungleiche Helligkeit hat, sodass in den hellen Partien die Maxima, in den dunkleren die Minima verbreitert erscheinen. Ein derartiges Bild lässt sich zwar durch Aenderungen der Beleuchtung noch an allen Stellen gut beobachten, aber nicht mehr gut reproduciren, weshalb auch an dieser Stelle darauf verzichtet worden ist.

III. Zur Frage: Phasenverzögerung oder Beschleunigung?

Es erscheint eigentlich unnöthig über den Sinn der Phasenänderung noch weiter zu sprechen, nachdem Hr. Wernicke in seiner Arbeit über „normale und anomale Phasenänderung"[1]) den Beweis geliefert hat, dass bei dem Uebergange von dünnen Silberschichten zu dicken, vorausgesetzt dass man einwandsfreie Präparate benutzt, ein Uebergang der Phasenänderung von Null zu einer Beschleunigung sich ergiebt (verglichen mit der im dichteren am dünneren Medium, welche mit Fresnel = 0 gesetzt ist). Ich darf hier gleich bemerken, dass auch meine Versuche dies Resultat bestätigen, dagegen möchte ich gegen die andere Schlussfolge der Wernicke'schen Arbeit einiges einwenden. Wenn Hr. Wernicke z. B. bemerkte, dass der Uebergang von der Reflexion an Glas zu der an Silber in dem Sinne stattfand, dass er eine wachsende Verzögerung darzustellen schien, so schloss er daraus, dass der Spiegel thatsächlich eine Verzögerung der Phase zeige. Meine Beobachtungen werden dagegen darthun, dass nichtsdestoweniger die Phasenbeschleunigung bestand, dass dagegen die scheinbare („anomale") Aenderung nach der anderen Richtung nur eine sekundäre Interferenzerscheinung war.

Um einmal die Anschauung festzulegen, nehmen wir an, wir hätten ein dünnes durchsichtiges Blättchen Glimmer — wie

---

1) Wernicke, Wied. Ann. **51.** p. 448. 1894 u. **52.** p. 515. 1894.

es von mir bei diesen Versuchen thatsächlich benutzt wurde — und hinter diesem oben Luft, dann einen von 0 allmählich bis zur Undurchsichtigkeit zunehmenden Keil von Silber, so wird sich im Spectrum stets folgende Interferenzerscheinung zeigen: die Interferenzen am „massiven“ Silber sind gegen die an Luft erzeugten um etwa 0,37 λ nach Violett verschoben (nach Roth gerechnet um 0,63 λ), und hängen mit den Luftstreifen bald im Sinne einer Verschiebung nach Violett, bald im Sinne einer nach Roth zusammen, je nachdem störende Einflüsse bei der Anfertigung des Spiegels ausgeschlossen waren oder nicht. Man müsste nun mit Hrn. Wernicke sagen, dass im Falle des Violettüberganges eine Beschleunigug von 0,37, im Falle des Rothüberganges eine Verzögerung von 0,63 am „massiven“ Spiegel vorhanden sei; dann sollte man aber auch erwarten, dass „massive“ Silberspiegel von einem gewissen Grade der Verunreinigung auch einmal die Aenderung 0 ergeben würden. Dies ist aber noch nicht beobachtet worden, und so ergab sich hieraus, dass wie die relative Verschiebung, so auch wahrscheinlich ihr Sinn stets derselbe sei, und infolge dessen die eine Art des Zusammenhanges dem wirklichen Phasenübergang entspräche, während die andere eine Störung der wirklichen Erscheinung darstelle. Als Ursache dieser Störung die Eigenart des halb durchsichtigen Keilüberganges anzunehmen lag dann nahe. Das Experiment bestätigte diese Vermuthung.

Etwa 15 Spiegel von Silber hinter Glimmer mit einem keilförmigen Uebergang für Dicke 0 zeigten im photographischen Bilde stets den Zusammenhang nach beiden Seiten, mochten die Silberbelegungen chemisch oder durch Zerstäubung erhalten sein. Bei der chemischen Versilberung erhält man den Keil leicht, wenn man das Blättchen halb aus der Flüssigkeit herausragen lässt, wo dann das capillare Hochsteigen der Flüssigkeit den Uebergang erzeugt. Bei den Kathodenspiegeln war der Keil dadurch hergestellt worden, dass zunächst ein Glasstück von etwa 5 mm Dicke auf das Glimmerblättchen, dasselbe halb bedeckend, gelegt wurde und darüber ein zweites Glasstück um etwa 8 mm das erste nach der freien Glimmerfläche überragend, wodurch dann ein langsam abfallender Keil von etwa 3—5 mm Länge bei der Zer-

stäubung entstand. Beide Spiegelarten zeigten bei der Untersuchung nur den Unterschied, dass die Keile der chemischen Spiegel nur etwa 1 mm lang waren und darum die gleich näher zu beschreibenden Erscheinungen nur sehr undeutlich wiedergaben.

Ueberraschend war (vgl. Fig. 3)[1]) nun zunächst, dass auf allen photographischen Platten die Streifen Glimmer— Luft und Glimmer-massives-Silber nach beiden Seiten zusammenhingen, dass aber der Zusammenhang nach Roth im Rothen und der nach Violett im Violetten bedeutend hervortrat und der andere daneben fast verschwand, während die Mitte des Spectrums die Uebergänge entsprechend zeigte. Es liegt nun nahe, diese Erscheinung so zu deuten, dass die violetten und blauen Strahlen, die uns ja auch in der Farbe der Luft das Vorhandensein kleiner materieller Theilchen anzeigen, hier den Charakter der Reflexion feinvertheilter Silbermolecüle wieder-

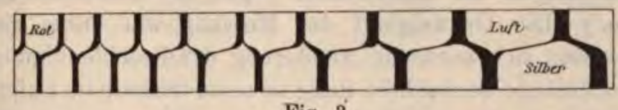


Fig. 3.

geben: also die wirkliche Phasenbeschleunigung. Die rothen Strahlen dagegen sind eher geeignet durch die trübdurchsichtige Keilschicht hindurchzudringen und damit die Interferenzen eines keilförmigen Blättchens zu erzeugen. Bestärkt wurde diese Ansicht durch die Form der Curve des Violettüberganges, die genau der Curve entspricht, welche Hr. Drude[1]) für die Phasenänderung wachsender Silberdicken theoretisch gefunden hat, und den Beweis für diesen Schluss ergab die Verwandlung des Silbers in Jodsilber, wobei nur noch die S-förmigen Bogen[2]) des Rothüberganges erhalten blieben. Es scheint mir also aus diesen Untersuchungen hervorzugehen,

1) Es ist hier eine schematische Zeichnung gegeben, welche durch die Breite der Linien die Intensität der betreffenden Streifen andeutet. Bei einer Reproduction des Originals wäre die Erscheinung nicht so gut erkennbar geworden, wie sie das Auge am Original selber verfolgen kann.

1) Drude, Wied. Ann. **51**. p. 77. 1851.

2) Vgl. auch Wiener, Wied. Ann. **31**. p. 629. 1887 über diese Bogen.

dass die Eigenschaften des undurchsichtigen Silberbelages nicht durch den Uebergang in der keilförmigen Schicht beeinflusst wurden, und dass aus letzterem kein Schluss auf die Reinheit oder Unreinheit des Spiegels zu ziehen ist. Dass im übrigen dieses interessante Verhalten der Keilschicht: nämlich einerseits als metallisches, andererseits als durchsichtiges Medium für spätere Untersuchungen über moleculare Eigenschaften und dergleichen von Wichtigkeit sein dürfte, braucht wohl kaum angedeutet zu werden.

IV. Resultate an Silberspiegeln hinter Glimmer.

Die vorstehend benutzten Spiegel wurden zum Theil auch einer genaueren Messung unterworfen, indem von 10 zu 10° des äusseren Einfallswinkels die Interferenzstreifen photographirt wurden. Da hier eine Luftreflexion zum Vergleiche sich leicht benutzen liess, wurden aber einfach die relativen Verschiebungen der Luftstreifen gegen die Silberstreifen gemessen.[1]) Die Genauigkeit der Messung war dabei eine so grosse, dass sich auch die Aenderung der Beschleunigung mit der Wellenlänge beobachten liess: es seien deshalb im Folgenden zunächst zwei Messungsreihen an einem chemischen Silberspiegel hinter Glimmer mitgetheilt, und zwar bei 80° äusseren Einfalls (entsprechend etwa 38,5° im Glimmer).

Für die Werthe rechts (vgl. Tabelle) ist dabei zu beachten, dass der Polarisationswinkel schon überschritten ist, und dass also 0,5 λ für die Beschleunigung der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Componente am Glimmer von den Zahlen abzuziehen ist, wenn man die eigentliche Beschleunigung am Silber erhalten will. Die Maasse der Wellenlänge sind hier wie auch im Folgenden stets in tausendstel Millimetern gegeben, die Beschleunigung stets als Bruchtheil der Wellenlänge.

Die Abnahme der Beschleunigung mit der Wellenlänge übertrifft hier erheblich die von Glan beobachtete (vgl. p. 329), und besonders tritt die starke Aenderung bei der Phase des senkrecht polarisirten Lichtes hervor. In den später zu beschreibenden Untersuchungen an Silber in Luft fällt ja infolge der gewählten Methode die Abnahme der Phasenänderung mit den Wellenlängen aus den Resultaten heraus, sodass in dieser

1) ... also die ältere Methode Wernicke's benutzt (vgl. p. 329).

Arbeit keine Werthe für Luft-Silber gegeben werden konnten; übrigens beziehen sich die Werthe des Hrn. Glan auch auf ein anderes Metall, nämlich Stahl.

Wellenlänge in Luft	Beschleunigung des parallel zur Einfallsebene polarisirten Lichtes	Wellenlänge in Luft	Beschleunigung des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes
0,494	0,431 (?)	0,498	?
0,484	0,415	0,487	0,846 (?)
0,473	0,412	0,477	0,866
0,464	0,410	0,467	0,865
0,455	0,406	0,458	0,835
0,446	0,403	0,449	0,823
0,437	0,395	0,440	0,822
0,429	0,394	0,431	0,826
0,422	0,395	0,423	0,822
0,414	0,392	0,416	0,813
0,407	0,398	0,409	0,809
0,400	0,387	0,402	0,792
0,393	0,389	0,395	0,773
0,387	0,390	0,389	0,738
0,381	0,387	0,382	0,739
0,375	0,384	0,375	0,753

Da bei der Beobachtung an diesen Silberspiegeln hinter Glimmer die Aenderung mit der Wellenlänge nicht aus den Resultaten eliminirt werden konnte, habe ich wenigstens stets denselben Bereich für alle Einfallswinkel zur Messung benutzt und gebe im Folgenden die Mittelwerthe von $\lambda = 0,390\ \mu$ bis $\lambda = 0,400\ \mu$.

Chemischer Spiegel hinter Glimmer.

Einfallswinkel im Glimmer ($n = 1,577$)	Beschleunigung Polarisation parallel zur Einfallsebene	Beschleunigung Polarisation senkrecht zur Einfallsebene
0°	0,377	
6 19′	0,374	
12 31	?	0,365
18 29	0,381	0,359
24 3	0,390	
29 3	0,396	
33 18	0,402	
36 34	0,398	0,311
38 38	0,398	0,313

Für die senkrechte Componente waren die Aufnahmen so schwierig, dass nur wenige Platten gut messbare Photographien ergaben, da die ungenügende Polarisation des Nicol und die schwache Intensität dieser Polarisationsrichtung nur sehr mangelhafte Interferenzbilder zu Stande kommen liessen. Die Resultate sind in der Curventabelle p. 351 dargestellt; sie besitzen jedoch nur relativen Werth für den Gang der Erscheinung, da die absolute Lage z. B. des Werthes bei 0° bei anderen Spiegeln eine ganz andere ist. Während sich nämlich hier rund 0,37 ergeben würde, beobachtete ich an anderen Spiegeln 0,36 bis 0,40, sodass hier augenscheinlich die Art des Spiegels sehr in Frage zu kommen scheint, denn die niedrigen Werthe erhielt ich an chemischen Spiegeln, während die höheren an Kathodenspiegeln erhalten wurden, welche meiner Ansicht nach für bedeutend reiner gehalten zu werden verdienen.

V. Beobachtungen in Luft.

Im Folgenden wurde nun stets die Berechnung nach p. 330 und 331 gemacht, das heisst etwa wie folgt verfahren. Die Einstellungen hatten für jeden Interferenzstreifen den relativen Abstand von zwei benachbarten Spectrallinien ergeben, und so wurde daraus zunächst — wie dies ja in den bisher erwähnten Zahlen auch geschehen ist — die Wellenlänge des Streifens berechnet. Ich gebe in der nachstehenden Tabelle einen Theil der Beobachtungen von 36 Streifen einer verhältnissmässig starken Luftschicht, wo die Streifen sehr eng aneinander lagen und deshalb die Ermittelungen etwas schwierig waren. In diesem Falle sollte die Phasenänderung in Luft an Glas $= 0,5\,\lambda$ als die Aenderung an der Hinterfläche sich ergeben, sodass ein abweichender Werth zugleich ein Prüfstein für die Genauigkeit der Messung war. Aus den Werthen für die λ wurden zunächst die Reciproken derselben berechnet und dann aus diesen

$$\frac{1}{2\,d\cos e} = 0{,}025\,570\,6$$

gefunden.

Die Multiplication des Reciproken dieser Zahl mit den $1/\lambda$ ergab dann folgende Zahlenreihe

λ	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{2\,d\cos e}{\lambda}$
0,38 718	2,5828	100,006
0,39 096	2,5578	99,029
0,39 489	2.5323	98,034
—	—	—
—	—	—
0,60 144	1,66 268	64,023

Die Werthe der letzten Reihe sollten $n + \frac{1}{2} + 0{,}500 =$ einer ganzen Zahl sein, es ergab sich aber ein Decimalbruch von 0,031 im Mittel. Für eine Ordnungszahl nahe an 100 war ein so genaues Resultat kaum zu erwarten gewesen; wesentlich genauer als die Phase ist aber der ganze Ausdruck: Ordnungszahl + Phase ausgefallen. Da die Genauigkeit des letzteren proportional der von ($2\,d\cos e$) ist, so folgt aus obigen Werthen, dass die doppelte Dicke ($2\,d$) auf etwa 0,04 Proc. genau bestimmt war. Diese Genauigkeit ist durchaus nicht zufällig, wie mir verschiedene derartige Versuche bestätigten, und dürfte für Dickenbestimmungen solcher Blättchen vielleicht weiteres Interesse beanspruchen. Für unsere Versuche genügte sie noch nicht, denn hier kam nicht die relative Genauigkeit in Betracht, sondern es wurde als absolute etwa 0,01 Proc. einer Wellenlänge gewünscht, und es zeigte sich in den Versuchen, dass diese am besten bei Ordnungszahlen von 30—20 erreicht wurde.

Die vollständigen Ergebnisse derjenigen Messungen, welche in der eben angedeuteten Weise erhalten wurden, wenn die zweite Glasplatte einen Metallbelag trug, sind in den folgenden Tabellen und in den Curventafeln wiedergegeben. Neben den Werthen der Phasenänderung sind dabei noch stets die Ordnungszahlen der Streifen genannt, welche für die Beobachtung benutzt wurden, um einen genaueren Einblick in die Art der Berechnung zu geben.

Ueber die einzelnen Beobachtungen darf dabei noch folgendes erwähnt werden.

Silberspiegel I

zeigte nicht den hohen Glanz wie die später untersuchten, da aber sonst nichts Nachtheiliges an ihm zu bemerken war, wurde er untersucht. Ein schlechtes Arbeiten der electrischen

Phasenbeschleunigung in Luft
parallel zur Einfallsebene.

Einfalls-winkel		15°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Ag I	*n*	—	16—21	14—18	11—18	9—13	—	—
Schicht 5,2 μ	*P*	—	0,49	0,54	0,48	0,49	—	—
Ag II	*n*	—	17—24	15—20	13—18	10—14	7—8	—
Schicht 5,6 μ	*P*	—	0,57	0,54	0,56	0,52	0,57	—
Ag III	*n*	16—22	15—18	14—17	11—15	9—12	6—7	3
Schicht 4,9 μ	*P*	0,58	0,58	0,59	0,56	0,60	0,61	0,62
Au I	*n*	19—27	17—23	16—21	12—17	9—12	—	—
Schicht 5,6 μ	*P*	0,32	0,28	0,33	0,38	0,44	—	—
Au II	*n*	—	—	20—27	16—23	13—18	9—11	4—5
Schicht 7,3 μ	*P*	—	—	0,26	0,30	0,36	0,33	0,43
Pt I	*n*	23—34	20—29	20—26	15—21	12—26	8—9	3—4
Schicht 6,9 μ	*P*	0,38	0,40	0,39	0,38	0,38	0,41	0,44

Phasenbeschleunigung in Luft
senkrecht zur Einfallsebene.

Einfalls winkel		15°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Ag I	*n*	—	—	—	—	—	—	—
Schicht 5,2 μ	*P*	—	—	—	—	—	—	—
Ag II	*n*	19—26	18—23	—	—	—	—	—
Schicht 5,6 μ	*P*	0,60	0,54	—	—	—	—	—
Ag III	*n*	17—23	15—20	12—16	—	—	—	—
Schicht 5,9 μ	*P*	0,50	0,49	0,42	—	—	—	—
Au I	*n*	19—27	18—23	15—21	—	—	—	—
Schicht 5,6 μ	*P*	0,29	0,30	0,27	—	—	—	—
Au II	*n*	25—36	22—31	—	17—23	—	12	6
Schicht 7,3 μ	*P*	0,21	0,23	—	0,20	—	−0,04	−0,06
Pt I	*n*	23—34	21—29	18—26	16—21	—	10—11	5
Schicht 6,9 μ	*P*	0,37	0,39	0,29	0,28	—	−0,07	−0,03

Bemerkung: *n* bezeichnet die Ordnungszahl der benutzten Streifen, *P* die Werthe *P'*, vgl. p. 330 und 331.

Bogenlampe verdarb einen grossen Theil der Bilder, indem die positive Kohle nicht ständig die Lichtquelle war, sondern auch der Bogen selber seine Strahlen in den Apparat sandte, sodass verbreiterte fleckenartige Streifen und Hervortreten von Linien im continuirlichen Spectrum die Folge waren.

Silberspiegel II.

Der Spiegel war hoch glänzend und auf seiner etwa 3×3 cm grossen Fläche durchaus gleichmässig niedergeschlagen. (Wirklich benutzt wurde ja nur ein kleiner Theil dieser Fläche.)

Silberspiegel III,

der letzte Silberspiegel, bei dem die photographischen Aufnahmen verhältnissmässig am besten gelungen waren, da durch „hartes" Entwickeln ein grösserer Contrast zwischen den Maxima und Minima erzielt worden war, allerdings auf Kosten der zarteren Spectrallinien, die infolge dessen verschwanden. Die Werthe für 70° und 80° sind schon einigermaassen unsicher, da die Dicken extrapolirt werden mussten und bei so schrägem Einfall leicht die Möglichkeit vorliegt, dass die Strahlen nicht genau dieselbe Stelle und damit: Dicke der Schicht treffen, wie bei kleineren Einfallswinkeln.

Goldspiegel I und II.

Von grösstem Interesse war es für mich, dass die Verbesserungen der Boas'schen Methode auch das Niederschlagen anderer Metalle gestatteten und so auch Goldspiegel untersucht werden konnten. Allerdings ergaben die beiden Spiegel, welche mir zur Verfügung standen, auch voneinander abweichende Resultate, ohne dass von vornherein ein Unterschied zwischen beiden bemerkbar gewesen wäre; und so scheint auch hier die Thatsache sich zu ergeben, dass die Metallspiegel in diesem Bereiche eben Abweichungen zeigen, deren Ursache noch nicht festzustellen ist.

Die beiden letzten Werthe für senkrecht polarisirtes Licht sind, weil der Polarisationswinkel des Glases überschritten war, mit einer Phasenänderung am Glase von 0,5 berechnet, aber naturgemäss etwas unsicher, weil die Werthe $2d\cos e$ für dieselben aus den entsprechenden Beobachtungen für parallel

polarisirtes Licht übernommen werden mussten. Die Resultate der Goldspiegel stellen die Curven 3 dar. Uebrigens waren die Interferenzstreifen in diesem Falle wegen der geringeren Reflexion des Goldes recht gut zu beobachten.

Platinspiegel I.

Auch einen Platinspiegel konnte ich untersuchen und auch hier machte sich die geringere Reflexionsfähigkeit zum Vortheil der Interferenzstreifen bemerkbar. Dass ich diese Beobachtungen nicht an einem zweiten Spiegel bestätigen konnte, habe ich lebhaft bedauert, aber es lag nun einmal in der ganzen Art der Herstellung, dass mir überhaupt nur eine beschränkte Zahl von Spiegeln zur Verfügung standen; immerhin hat wohl auch diese einzige Beobachtung einiges Interesse.

Auch hier gilt die Bemerkung, dass die letzten Beobachtungen jeder Reihe nicht dieselbe Genauigkeit wie die ersten aufweisen.

Wie schon aus den Zahlenangaben hervorgeht, habe ich nur bis zu Einfallswinkeln von 15° herab Versuche gemacht, denn die Beobachtung bei 0°[1]), wie sie bei Spiegeln hinter Glimmer geübt wurde, bringt zu viele Complicationen mit sich, da man jedesmal vor dem Spalt S_3 eine schräggestellte Spiegelglasplatte anbringen muss, deren Justirung etc. sehr viel Mühe erfordert. Die geringe Aenderung, welche aber offenbar die Beschleunigung in den untersten Winkelgraden erleidet, macht zunächst diese Mühe überflüssig, die man bei dem ohnehin viele Aufmerksamkeit erfordernden Beobachtungsapparat gerne vermeidet.

VI. Die Resultate und einige Folgerungen.

Es hat sich nach dem Vorstehenden gezeigt, dass die benutzte Methode befriedigende Resultate ergiebt, besonders da man hoffen darf, dass durch eine grössere Zahl von Beobachtungen die jetzt noch in den Hundertstel Wellenlängen ungenauen Werthe mit grösserer Genauigkeit sich ergeben werden; ebenso würde es sich vielleicht für eine spätere Arbeit empfehlen, bei den grösseren Einfallswinkeln mit grösseren

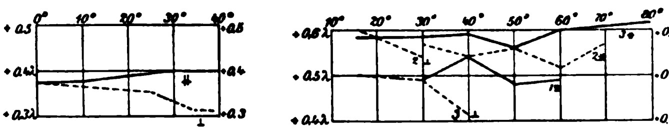
---

1) Vgl. **Wernicke**, Pogg. Ann. **159.** p. 159. 1876.

Dicken und also mehr Streifen zu arbeiten, da das Festhalten derselben Dicke ja nicht durchaus nothwendig ist.

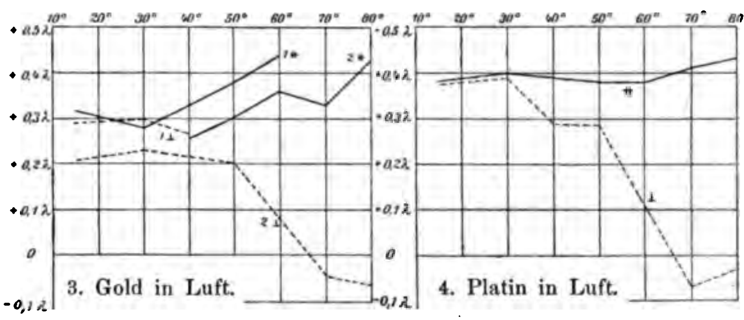
Für Silber hat Hr. Drude[1]) Werthe bis höchstens 0,43 λ beobachtet. Wenn man annehmen darf, dass die Aenderung der Beschleunigung mit der Wellenlänge in Licht nicht wesentlich von der im Glimmer abweicht[2]), so bedeutet dieser Werth etwa $P' = 0{,}50$, während diese Beobachtungen etwa 0,55 andeuten. Ob man diesen Unterschied auf eine grössere Reinheit der Kathodenspiegel zurückführen darf, oder ob die Molecularconstitution hier, wo sie unter dem Einfluss eines


Phasenänderung.



1. Silber hinter Glimmer.


2. Silber in Luft.



3. Gold in Luft. 4. Platin in Luft.

Fig. 4.

starken electrischen Feldes sich bildete, eine andere ist als bei chemischer Reduction, ist eine offene Frage. Interessant ist die geringe Aenderung der Beschleunigung parallel zur Einfallsebene mit dem Einfallswinkel bei Silber und Platin, während Gold im Gegentheil ziemlich starkes Zunehmen der Beschleunigung mit dem Winkel zeigt. Ebenso ist die kleinere Beschleunigung an den beiden schweren Metallen Platin und

1) Drude, Wied. Ann. 50. p. 611. 1893.

2) Aus Drudes Mittelwerth 0,412 würde sich mit dem Werth für P' auf p. 331 etwa $P = 0{,}485$ ergeben.

Gold gegenüber den hohen Werthen des Silbers bemerkenswerth.

Es darf wohl noch einmal darauf hingewiesen werden, dass jede Beobachtung ein abgeschlossenes Ganzes war, unabhängig von den anderen — soweit nicht die Natur des Spiegels in Frage kam — sodass die Folgerungen, wenn auch eine geringe Zahl von Spiegeln untersucht wurde, doch eine gewisse Glaubwürdigkeit verdienen.

Als neue Resultate dieser Arbeit ergeben sich also die folgenden Sätze (streng genommen für die photographische Wirkung) für Licht von etwa 0,590 bis 0,390 μ Wellenlänge.

1. Die Phasenänderung am Silber ist eine Beschleunigung. Daneben giebt es keine andere Phasenänderung, die man mit Wernicke besonderen Modificationen des Silbers zuschreiben und als Verzögerung bezeichnen müsste. Die von Wernicke und anderen beobachtete Erscheinung, welche zu dieser letzteren Erklärung Veranlass gab, ist vielmehr eine Interferenzerscheinung, erzeugt durch die verwandten dünnen Blättchen des betreffenden Metalls.

2. Setzt man weiter die Beschleunigung als gegeben durch die Formel $P = P' - (1/\lambda) P''$, so gelten für P' folgende Resultate bei parallel zur Einfallsebene polarisirtem Licht:

a) an Silber in Luft ist die Beschleunigung etwa 0,55 λ bei 0° Incidenz und ändert sich mit wachsendem Einfallswinkel wenig oder gar nicht;

b) an Gold in Luft ist die Beschleunigung etwa 0,25 bis 0,3 λ bei 0° und scheint mit wachsenden Einfallswinkeln schnell bis etwa 0,5 λ bei streifender Incidenz zu wachsen;

c) an Platin in Luft ergab eine Beobachtung eine ziemlich genaue Curve, die bei 0° Incidenz bei etwa 0,39 λ anfängt und erst bei 60° merklich über diesen Werth ansteigt.

(Eingegangen Ende August 1897.)

---

9. *Untersuchungen über Russ*[1]; *von J. Stark.*

1. *Die Luftadsorption des Russes.* — Die nachstehenden Untersuchungen wurden an Gasruss ausgeführt. Dieser enthält nach meiner Ansicht am wenigsten unverbrannte oder nur theilweise reducirte Kohlenstoffverbindungen.

In der Form, in der sich Russ niederschlägt, soll er poröser heissen. Für den Zustand dagegen, welchen der Russ im einzelnen, einheitlich gedachten Theilchen besitzt, den also eine poröse Russschicht durch continuirliche Aneinanderlagerung ihrer Theilchen annehmen würde, will ich die Bezeichnung compact gebrauchen.

Als ich an die Bestimmung des specifischen Gewichtes des porösen Russes ging, beobachtete ich bald eine starke Adsorption von Luft durch Russ. Ich constatirte zunächst, dass die Adsorptionsfähigkeit des Russes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Erhitzt man eine etwa auf Glas liegende Russschicht über der nichtleuchtenden Gasflamme und legt sie dann schnell auf die eine Schale einer sehr empfindlichen, kurzarmigen Waage, so macht man, falls die andere Schale gerade bis zur Herstellung des Gleichgewichtes belastet ist, die Beobachtung, dass für einige Secunden Gleichgewicht statthat, die Zunge also ein- bis zweimal gleiche entgegengesetzte Ausschläge um die Nulllage ausführt, dass aber dann das Gewicht des Russes anfänglich rasch, später immer langsamer zunimmt. Diese Beobachtung macht wahrscheinlich, dass der Russ bei einer Temperatur, die nicht viel kleiner ist als diejenige der Gasflamme, beinahe alle adsorbirte Luft abgestossen hat, dagegen mit sinkender Temperatur rasch Luft an seiner Oberfläche verdichtet. Es giebt darum jene Beobachtung zugleich eine Methode an die Hand, die Luftadsorption an Russ quantitativ zu untersuchen. Diese Methode liefert allerdings nur mehr oder weniger gute Näherungswerthe. Doch reicht

---

1) Die vorliegende und nachfolgende Abhandlung stellen einen Auszug aus des Verfassers Inauguraldissertation dar.

deren Genauigkeit zur Correction der Wägungen von Russmengen aus.

Ich bestimmte mittels einer feinen kurzarmigen Waage das Gewicht einer gewissen Russmenge, wenn sie erhitzt und erkaltet war. Die Differenz der beiden Gewichte gab das Gewicht der adsorbirten Luft. Aus einer Reihe von Messungen fand ich, dass poröser Russ 13,4 Proc. seines Gewichtes adsorbirte Luft enthält. Diese Angabe gilt aber nur für frisch hergestellten Russ. Beim Liegen an freier Luft erfährt nämlich Russ, hauptsächlich infolge von Wasserdampfadsorption, eine progressive Gewichtszunahme.

Aus der Zahl 13,4 lässt sich das Normalvolumen der adsorbirten Luft nicht berechnen, da das Verhältniss der Gewichtsmengen unbekannt ist, mit denen vor allem die zwei hauptsächlichsten Bestandtheile der Luft, Stickstoff und Sauerstoff, an der Adsorption Antheil haben. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, dass das Adsorptionsvermögen des Russes für Stickstoff und Sauerstoff verschieden gross ist, dass also die adsorbirte Luft eine andere Zusammensetzung hat als die atmosphärische.

2. *Das specifische Gewicht des compacten Russes.* — Behufs Bestimmung des specifischen Gewichtes des compacten Russes wandte ich die übliche pyknometrische Methode an. Ich brachte den Russ in Terpentinöl, dessen specifisches Gewicht ich wiederholt bestimmte; die Luft entfernte ich unter der Luftpumpe, in einigen Fällen suchte ich sie noch dazu durch Erhitzen bis zum Siedepunkt des Terpentinöls auszutreiben, ohne ein wesentlich anderes Resultat zu erzielen. Die Wägungen wurden bei 18° C. ausgeführt. Die angewandten Russmengen variirten zwischen 2 und 15 g. Bei den Berechnungen wurde natürlich stets die Luftadsorption berücksichtigt. Aus einer Reihe von Bestimmungen ergab sich im Mittel das specifische Gewicht des compacten Russes zu 2,1. Das von Graphit wechselt, wie ich vergleichsweise anführe, zwischen 2,09 und 2,24.

3. *Das specifische Gewicht des porösen Russes.* — Zum Zwecke der Ermittelung des Volumens einer abgewogenen Russmenge benutzte ich die Thatsache, dass eine Russschicht unter sehr grossem Einfallswinkel betrachtet, spiegelt, und verfuhr so:

9. *Untersuchungen über Russ*[1]; *von J. Stark.*

1. *Die Luftadsorption des Russes.* — Die nachstehenden Untersuchungen wurden an Gasruss ausgeführt. Dieser enthält nach meiner Ansicht am wenigsten unverbrannte oder nur theilweise reducirte Kohlenstoffverbindungen.

In der Form, in der sich Russ niederschlägt, soll er poröser heissen. Für den Zustand dagegen, welchen der Russ im einzelnen, einheitlich gedachten Theilchen besitzt, den also eine poröse Russschicht durch continuirliche Aneinanderlagerung ihrer Theilchen annehmen würde, will ich die Bezeichnung compact gebrauchen.

Als ich an die Bestimmung des specifischen Gewichtes des porösen Russes ging, beobachtete ich bald eine starke Adsorption von Luft durch Russ. Ich constatirte zunächst, dass die Adsorptionsfähigkeit des Russes mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Erhitzt man eine etwa auf Glas liegende Russschicht über der nichtleuchtenden Gasflamme und legt sie dann schnell auf die eine Schale einer sehr empfindlichen, kurzarmigen Waage, so macht man, falls die andere Schale gerade bis zur Herstellung des Gleichgewichtes belastet ist, die Beobachtung, dass für einige Secunden Gleichgewicht statthat, die Zunge also ein- bis zweimal gleiche entgegengesetzte Ausschläge um die Nulllage ausführt, dass aber dann das Gewicht des Russes anfänglich rasch, später immer langsamer zunimmt. Diese Beobachtung macht wahrscheinlich, dass der Russ bei einer Temperatur, die nicht viel kleiner ist als diejenige der Gasflamme, beinahe alle adsorbirte Luft abgestossen hat, dagegen mit sinkender Temperatur rasch Luft an seiner Oberfläche verdichtet. Es giebt darum jene Beobachtung zugleich eine Methode an die Hand, die Luftadsorption an Russ quantitativ zu untersuchen. Diese Methode liefert allerdings nur mehr oder weniger gute Näherungswerthe. Doch reicht

1) Die vorliegende und nachfolgende Abhandlung stellen einen Auszug aus des Verfassers Inauguraldissertation dar.

den Zahlen gab mir zu nachstehender Betrachtung über die Structur des Russes Anlass.

Gemäss dem Verhältniss 43,75 der beiden specifischen Gewichte sind vom Volumen des porösen Russes durchschnittlich nur 2,28 Proc. von Russsubstanz ausgefüllt, dagegen 97,72 Proc. von Luft. Die Vertheilung der Russsubstanz im porösen Russ ist also eine auffallend spärliche, ihre Concentration, wenn ich so sagen darf, eine ungemein geringe. Während man gewöhnt ist anzunehmen, die an Menge überwiegende Substanz in einer porösen Russschicht sei Russ, hat man diese nach dem vorhergehenden als eine Luftschicht zu betrachten, die durch Russ nur getrübt ist.

Die Vertheilung der Russsubstanz im porösen Russ ist nicht nur eine sehr spärliche, sondern auch eine ungemein feine. Der mittlere Durchmesser der Russtheilchen ist nämlich nach einer weiter unten mitgetheilten Bestimmung 0,000 262 mm. Da nun 1 ccm porösen Russes ohne adsorbirte Luft 0,048 g wiegt und das specifische Gewicht der Russsubstanz 2,1 ist, so lässt sich aus diesen drei Angaben die Zahl der in 1 ccm porösen Russes enthaltenen Russtheilchen leicht berechnen. Unter Annahme einer Würfelgestalt der Russtheilchen findet man, dass in 1 ccm porösen Russes ungefähr 1 Billion und 270 900 Millionen kleiner discreter Russkörperchen vertheilt sind. Bei Annahme von Kugelgestalt beträgt die Zahl 1 Billion 307 500 Millionen.

Dadurch, dass die Abstände der in der angegebenen Weise fein vertheilten Russkörperchen durch irgend welche äussere Einflüsse verkleinert werden, nimmt jene Zahl schnell zu, wächst also auch das specifische Gewicht und nähert sich der Grösse 2,1. Unter solchen äusseren Einflüssen ist vor allem der Niederschlag irgend einer Flüssigkeit in Russ zu nennen. Es spielt sich in diesem Fall folgender Vorgang ab. Es bilden sich, z. B. beim Behauchen, um die Russtheilchen mehr oder weniger dicke Wasserhäute, sodass man sehr kleine Wassertröpfchen mit Russkernen erhält; benachbarte Tröpfchen, die sich sonst berühren würden, fliessen dann zu Tropfen zusammen, deren Kern das Aggregat der sie tragenden Russtheilchen ist. Es ist leicht sich über die Structur des verdichteten Russes Rechenschaft zu geben. Ueber die Lagerung

der Russtheilchen im porösen Russ bildete ich mir folgende Vorstellung. Die ersten Russtheilchen, die sich auf der Substratplatte ansetzen, vertheilen sich nicht gleichmässig, sondern in Form eines Netzes, dessen Maschen aneinander gereihte Russtheilchen sind. Die nachfolgenden Russtheilchen werden nach den bereits aufgelagerten, weil diese ihnen entgegenragen, hingezogen und setzen sich auf sie ab. Das Gleiche ist mit den weiteren der Fall. Demgemäss bauen sich über den Russmaschen des oben genannten Netzes Russmauern auf, welche mit Luft erfüllte Hohlräume einschliessen. Diese Russzellen überwölben sich früher oder später mit Russ, und auf ihnen bilden sich wieder neue etc. Nach meiner Ansicht besteht also der poröse Russ aus unzählig vielen kleinen lufterfüllten Hohlräumen, deren Wände sehr locker aus Russtheilchen gefügt sind, und deren Volumen bedeutend grösser ist, als dasjenige der Wände.

5. *Regelmässige Reflexion an einer rauhen Russfläche.* — Betrachtet man eine berusste Platte unter sehr grossem Einfallswinkel, so findet man, dass die Russfläche fast vollkommen spiegelt, z. B. von einer Kerzenflamme in scharfen Umrissen ein ungefärbtes Bild entwirft. Lässt man den Einfallswinkel kleiner werden, so färbt sich die Flamme erst gelblich, dann röthlich und verschwindet schliesslich ganz. Diese Erscheinung wurde schon von Rood[1]), v. Lommel[2]) und Rosický beobachtet. Sie tritt in gleicher Weise auch an mattgeschliffenen Glasplatten auf, überhaupt an Flächen, die zwar im ganzen eben sind, aber infolge kleiner Rauhheiten als matt sich darbieten. Fresnel[3]) gab zuerst eine Erklärung jener merkwürdigen Erscheinung. Der Grund dafür, dass eine matte Fläche bei geringem Einfallswinkel nicht spiegelt, liegt nach ihm in der Interferenz der Strahlen, welche von den Erhöhungen und Vertiefungen einer solchen Fläche reflectirt werden. Ist h der verticale Abstand des Gipfels einer Erhöhung von der Sohle einer Vertiefung, i der Einfallswinkel, λ die Wellenlänge, so ist der Wegunterschied zweier paralleler, am Gipfel bez. an der Sohle reflectirter Strahlen gleich $\varrho\,\lambda = 2h\cos i$. Wenn h verhältnissmässig klein ist, dann wird,

1) O. N. Rood, Pogg. Ann. **134** (14). p. 333. 1868.
2) v. Lommel, Carl Rep. **16.** p. 455. 1880.
3) Fresnel, Oeuvr. compl. **1.** p. 220, 225.

solange i klein ist, der Wegunterschied bedeutend, ϱ eine ganze Zahl sein. Wenn aber i wächst, dann wird ϱ immer kleiner und schliesslich gleich einem kleinen echten Bruch zu nehmen sein. Dann vermag die Rauhigkeit der Fläche die Reflexion nicht mehr wesentlich zu stören; es tritt regelmässige Reflexion ein. Der Winkel, für den das zuerst statt hat, soll Grenzwinkel der regelmässigen Reflexion heissen. Da λ für Roth und Gelb grösser ist als für die übrigen sichtbaren Farben, so tritt für sie die regelmässige Reflexion früher ein; deshalb nimmt beim Uebergang von der diffusen zur regelmässigen Reflexion das reflectirte Bild einer weissen Fläche röthliche Färbung an.

O. N. Rood (l. c.) bestimmte experimentell ϱ zu $^{10}/_{26}$. In meiner Dissertation ist aber auseinandergesetzt, dass diese Bestimmung kein Vertrauen verdient, und in dem gegebenen Fall besser $\varrho = \frac{1}{4}$ zu nehmen ist.

Zur Bestimmung des Grenzwinkels der regelmässigen Reflexion benutzte ich eine frisch hergestellte Russfläche auf Glas und ermittelte ihn für verschiedene Stellen derselben. Ich fand ihn im Mittel zu 71° 45′.

Wenn für λ die Wellenlänge der C-Linie, also 0,000 656 genommen wird, so ergiebt der gefundene Werth des Grenzwinkels gemäss der Formel $\varrho\,\lambda = 2\,h \cos \iota$ die mittlere Höhe h der Erhebungen über das Niveau der Russfläche, und zwar für $\varrho = \frac{10}{26}$ die Grösse 0,000 394, für $\varrho = \frac{1}{4}$ den Werth 0,000 262 mm.

Allerdings ist es eigentlich nicht zulässig, die so gefundene Höhe der Erhebungen mit dem mittleren Durchmesser der wie kleine Kryställchen individuell gedachten Russtheilchen zu identificiren. Wenn nämlich diese Erhebungen einzelne Russtheilchen sind, dann wird der wirkliche Durchmesser grösser sein; wenn sie aber, wie nach meiner Studie über die Structur des Russes wahrscheinlich ist, selbst ein Aggregat von in sich einheitlichen Russtheilchen sind, dann ist der wirkliche Durchmesser noch kleiner als 0,000 262 mm.

Der mitgetheilte Werth des Grenzwinkels der regelmässigen Reflexion an Russ gilt nur für eine frisch hergestellte Russfläche. Lässt man eine solche aber mehrere Tage in der feuchten Zimmerluft liegen oder behaucht sie schwach, so wird

der Grenzwinkel ein anderer und zwar wird er kleiner. Infolge der Condensation von Wasserdampf bilden sich nämlich um die einzelnen Russtheilchen Tröpfchen; durch deren Zusammenfliessen wird die Oberfläche gleichsam nivellirt, ihre Rauhigkeit wird vermindert, sodass schon bei kleinerer Incidenz regelmässige Reflexion eintritt.

6. *Die elliptische Polarisation an Russ.* — Da die natürlichen Russflächen, welche man durch Berussung einer Platte erhält, wegen ihrer Rauhigkeit und Unebenheit sich zur Untersuchung der Reflexion des Lichtes nicht eignen, so bestrebte ich mich, künstliche Russflächen mit guter Politur herzustellen. Unter den Methoden, die ich zu diesem Zweck anwendete, ist folgende die beste. Man ritzt eine möglichst ebene Metallplatte nach allen möglichen Richtungen und entfernt dann sorgfältig die aufgeworfenen Ränder der eingeritzten Furchen, berusst darauf mässig, aber möglichst gleichförmig die Platte und lässt dann abkühlen. Hierauf legt man sanft auf die Russschicht eine möglichst gut polirte Metallplatte (Silberplatte), die keinen Ritz haben darf und frisch gereinigt sein muss; drückt sie mit der Hand fest auf die andere Platte und schiebt sie gleichzeitig auf dieser um 1—2 mm fort. Man nimmt dann die Polirplatte vorsichtig ab und wiederholt nach jedesmaliger Reinigung der Platte ein- bis zweimal das Aufdrücken und Verschieben.

Die auf diese Weise erhaltenen Russspiegel zeigen zwar innerhalb kleiner Felder gute Politur, aber ich konnte keine in dieser Beziehung entsprechende Fläche von einer Ausdehnung gewinnen, welche eine einwandsfreie Untersuchung des Reflexionsvermögens gestattet hätte. Doch erlaubten sie mir eine andere, interessantere Untersuchung.

Rosický „konnte keine Spur einer elliptischen Polarisation an Russ auffinden". Das darf man ihm glauben. Er suchte sie nämlich an den gewöhnlichen Russflächen, musste diese aber, um überhaupt regelmässig reflectirtes Licht zu erhalten unter Einfallswinkeln grösser als 72° betrachten. Für solche Einfallswinkel hat sich aber das Phänomen der elliptischen Polarisation eben fast schon vollständig abgespielt.

Da die Untersuchung der elliptischen Polarisation keine grossen reflectirenden Flächen voraussetzt und da die Politur

meiner Russspiegel auf Partien bis zur Grösse von 2 qcm relativ eine gute war, so war mir jene Untersuchung ermöglicht.

Ehe ich an diese ging, suchte ich festzustellen, ob für meine Russspiegel nicht ein Polarisationswinkel besteht. Ich fand, dass in der That ein Polarisationsmaximum auftritt und zwar ausgeprägter als bei einer Metallfläche, dass aber bei keinem Einfallswinkel die Polarisation eine vollständige ist. Die Intensität des in der Einfallsebene schwingenden Lichtes nimmt nämlich von senkrechter Incidenz an bis zu einem bestimmten Winkel, für den sie ein Minimum hat, ab, und von da an wieder zu bis zu streifender Incidenz. Das Intensitätsminimum ist ziemlich verflacht und daher ist der zugehörige Einfallswinkel schwer genau festzustellen. Aus einer langen Reihe von Messungen fand ich ihn im Durchschnitt zu 61°.

Die Ueberlegung, dass bei einem Stoff starke Absorption in hervorragender Weise von elliptischer Polarisation begleitet zu sein pflegt, lässt letztere bei Russ erwarten; die obige Untersuchung über den Polarisationswinkel kündet sie an. In der That tritt sie, wie ich durch meine Messungen fand, bei der Reflexion an Russ ausgeprägt auf.

Zu meinen dahinzielenden Untersuchungen benutzte ich meine Russspiegel und in der üblichen Weise den Babinet'schen Compensator. Da ich beobachtete, dass der schmale dunkle Centralstreifen auch bei Anwendung von weissem Licht fast bei jedem Einfallswinkel in scharfer Ausbildung auftrat, so benutzte ich zu meinen Messungen zumeist solches Licht, indem ich immer auf den dunklen Centralstreifen einstellte.

Ich theile zunächst eine Tabelle über die elliptische Polarisation an Russ mit. Die erste Columne giebt die Einfallswinkel, die nebenstehenden enthalten die dazu gehörigen Phasendifferenzen gemessen in $\lambda/2$. Die Zahlen der Columne I. und II. sind das Mittel aus je 4—6 Messungen; interpolirt ist bei ihnen wenig. Die Columne IV. ist nach einer idealisirten Curve zusammengestellt, die ich auf Grund von vier Messungsreihen construirte. Die Columne III. ist das Mittel aus zwei der Variation der Einfallswinkel nach entgegengesetzten Messungsreihen. Jede Columne bezieht sich auf einen anderen Russspiegel.

Einfallswinkel	Phasendifferenz ∂ gemessen in λ/2			
	I.	II.	III	IV.
31° 0′		0,04		
32	0,07			
34			0,07	
35		0,07		
36	0,12		0,09	
42				
43	0,18			
44				0,1
45		0,13		
46	0,2		0,13	
48 30				0,15
50	0,25	0,2	0,18	
52				
53				0,2
54	0,33	0,23		
55°			0,23	0,25
56	0,37	0,32		
56 30′				0,3
58	0,45	0,39	0,34	0,35
59 20	0,5			0,4
60	0,56	0,44	0,42	0,45
61	0,6			0,5
62	0,64	0,51		
62 30			0,5	0,55
63 35				0,6
64	0,67	0,58	0,57	
65				0,65
66	0,76	0,67	0,69	
66 30				0,7
68		0,71	0,76	0,75
70	0,82			
71				0,8
73		0,81	0,84	
75	0,87			0,85
77		0,09	0,89	
79	0,91			
80				0,95
82			0,96	
83	0,96			

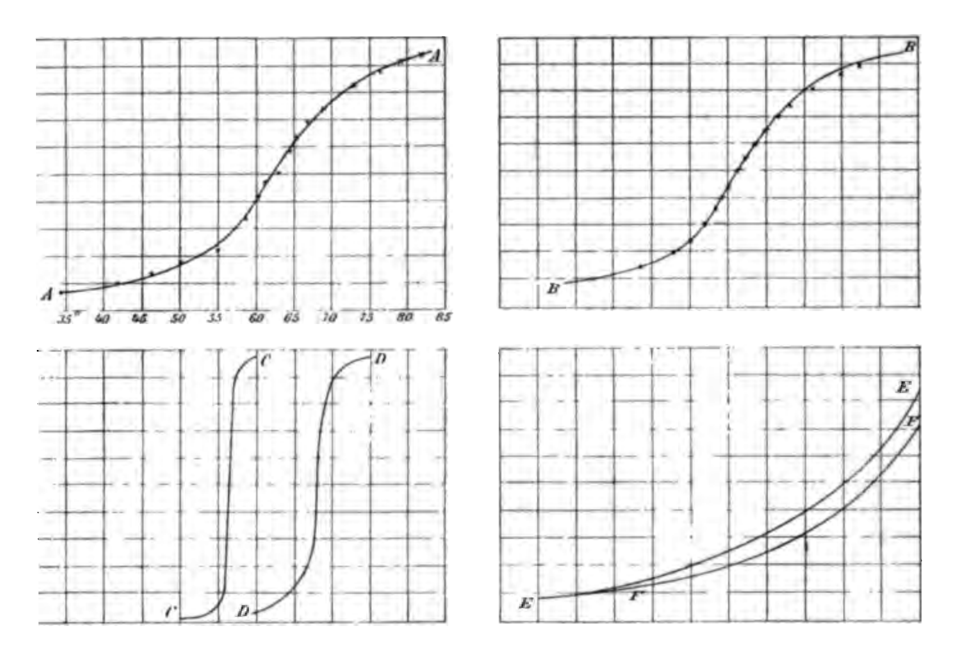
Die vorstehenden Angaben lassen ersehen, dass die von mir hergestellten Russspiegel das Licht bei der Reflexion stark elliptisch polarisiren. Doch verhalten sich verschiedene Russspiegel in dieser Beziehung nicht vollständig gleich. Die zu gleichen Einfallswinkeln gehörigen Phasendifferenzen sind nämlich um kleine Beträge verschieden; so weichen auch die Haupteinfallswinkel bis zu 3° voneinander ab. Der Grund hiervon liegt wohl hauptsächlich in der vermuthlichen Variation des Mengenverhältnisses der chemisch verschiedenen Substanzen, die im Russ vertreten sind. Dem Haupteinfallswinkel 62°, der, wie es scheint, am häufigsten vorkommt, entspricht der Brechungsindex 1,88.

Wegen jener Unsicherheit in den Phasendifferenzen hat es keinen Werth, diese etwa bis auf die dritte Decimale genau zu bestimmen und wegen der zu diesem Zweck unvollkommenen Oberflächenbeschaffenheit der Russspiegel ist das auch gar nicht möglich. Aus diesem Grund können meine Beobachtungen nicht mit den Formeln von Cauchy über elliptische Polarisation bei der Reflexion verglichen werden. Eine Anwendung dieser Formeln in dem gegebenen Fall scheint mir wegen der Inhomogenität der Substanz der Russspiegel überhaupt nicht berechtigt.

Die Bedeutung meiner Beobachtungen liegt nicht darin, dass sie einen experimentellen Beitrag zur Prüfung einer Theorie der elliptischen Polarisation liefern. Aber deswegen mögen sie vielleicht Interesse bieten, weil sie mit einem merkwürdigen Fall elliptischer Polarisation bekannt machen und weil die Stellung desselben in der Reihe der übrigen untersuchten Fälle eine eigenthümliche ist. Die elliptische Polarisation an meinen Russspiegeln ist nämlich ebenso nahe zu derjenigen an durchsichtigen Substanzen verwandt wie zu derjenigen an Metallen. Die in dieser Hinsicht in Betracht kommenden Verhältnisse lassen sich am besten an den Curven der durch Polarisation entstehenden Phasendifferenzen für entsprechende Substanzen übersehen. Ich gebe daher mehrere solche Curven bei. Die Einfallswinkel sind als Abscissen aufgetragen, die entsprechenden Phasendifferenzen als Ordinaten. Die *Curven A* und *B* beziehen sich auf meine Russspiegel und stellen die Columnen III. bez. IV. dar. Die nach einer Messungsreihe von

Jamin[1]) construirte Curve C bildet den Verlauf der elliptischen Polarisation an gewöhnlichem Glas ($n = 1{,}487$) ab, D gilt ebenfalls nach Jamin für den Diamanten ($n = 2{,}424$), E bezieht sich nach Quincke's[2]) Messungen auf Silber, D nach Jamin[3]) auf Zink.

Die Curven C und D zeigen typisch den Verlauf der elliptischen Polarisation an durchsichtigen Substanzen. Ueber diese lehren sie folgendes. Die elliptische Polarisation beschränkt sich auf ein kleines Gebiet der Incidenz, in dessen Mitte der



Haupteinfallswinkel liegt. Die Zunahme der Phasendifferenz ist am grössten in unmittelbarer Nähe dieses Winkels, ist zuvor und darnach kleiner; die Curve der Phasendifferenzen hat also für jenen Winkel einen Wendepunkt und steigt an dieser Stelle sehr steil an.

Die Curve E und F lassen folgendes ersehen. Die ellip-

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) **29.** p. 299—297. 1850.
2) Quincke, Pogg. Ann. (8) **128.** p. 549. 1866.
3) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) **19.** p. 296.

tische Polarisation an den Metallen ist im ganzen Incidenzgebiet eine bedeutende; die Zunahme der Phasendifferenzen wächst beständig; deren Curve ist also nach oben concav und hat keinen Wendepunkt.

Die Curve der Phasendifferenzen für meine Russspiegel hat von jeder der zwei besprochenen Arten eine Eigenschaft. Wie *E* und *F* überspannt sie in bedeutender Erhebung das ganze Incidenzgebiet, wie *C* und *D* besitzt sie einen Wendepunkt. Dieser ist wegen der ersten Eigenschaft nicht so scharf ausgeprägt wie bei *C* und *D*.

Die von mir hergestellten Russspiegel nehmen also bezüglich der elliptischen Polarisation zwischen den Substanzen, welche diese Erscheinung stark ausgeprägt, und denen, die sie nur schwach zeigen, oder zwischen den durchsichtigen und stark absorbirenden eine überleitende Mittelstellung ein.

7. *Die Extinction des Lichtes in Russ.* — Mit der Absorption des Russes haben sich meines Wissens bisher nur Rosický und Knut Ångström[1]) beschäftigt. Der letztere untersuchte bolometrisch die Diffusion von Wärme verschiedener Wellenlängen in Russ. Rosický stellte einige photometrische Messungen über die Lichtabsorption in diesem Körper an. Er bestimmte mittels des Talbot'schen Princips der rotirenden Scheiben nach der Formel $i = J e^{-\varkappa d}$ den Auslöschungscoefficienten $\varkappa$ des Russes für Roth, Grün und Blau.

Zu meinen Untersuchungen über die Auslöschungscoefficienten des Russes benutzte ich das Glan'sche Spectrophotometer.[2]) Bei meinen Messungen theilte ich das Spectrum in sechs Bezirke, meinen Berechnungen legte ich die mittlere Wellenlänge der einzelnen Bezirke zu Grunde. Die Dicke der Russschichten bestimmte ich durch Wägung.

Ich berechnete zunächst wie Rosický die Auslöschungscoefficienten des Russes für verschiedene Farben nach dem Absorptionsgesetz $i = J e^{-\varkappa d}$. Ich lasse eine leicht verständliche Tabelle so berechneter Constanten folgen. Die Wellenlängen sind in ihr wie auch später in 0,0001 mm angegeben.

---

1) Knut Ångström, Wied. Ann. **36.** p. 715. 1889.

2) P. Glan, Wied. Ann. **1.** p. 351. 1877.

Tabelle I.

Dicke d	dunkelroth λ_1 7,03	hellroth λ_2 6,338	gelb λ_3 5,765	hellgrün λ_4 5,269	dunkelgrün λ_5 3,968	blau λ_6 4,588
0,01	323	328	335	366	382	425
0,0107	311	315	327	359	379	426
0,0114	315	317	328	360	390	430
0,0116	304	306	326	352	379	428
0,0127	309	319	328	348	371	390
0,0154	314	329	342	368	375	424
0,0158	311	320	327	356	366	408
0,016	302	310	319	343	365	410
Mittel	311	315	329	356	376	415

Rosický fand für Roth $\varkappa = 315$, für Grün 355, für Blau 400.

Die obige Tabelle lässt unmittelbar ersehen: der Auslöschungscoefficient des Russes ist für alle Farben sehr gross, er variirt mit der Wellenlänge und zwar wächst er, wenn diese abnimmt.

Verkehrt wäre es, die oben mitgetheilten Auslöschungscoefficienten der Russsubstanz als solcher zueignen zu wollen. Denn erstens ist die in Rechnung gezogene Dicke d der Russschicht diejenige einer porösen, bezüglich der Russsubstanz discontinuirlichen, nicht einer compacten Schicht aus Russ. Und auch wenn den betreffenden Berechnungen die Höhen der den porösen Schichten entsprechenden compacten zu Grunde gelegt werden, ist es nicht gestattet, in den so gefundenen Auslöschungscoefficienten charakteristische Constanten der Russsubstanz zu sehen und sie für deren Absorptionscoefficienten zu nehmen. Die untersuchte Schwächung des Lichtes in Russ rührt nämlich, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch zweifellos zu einem grossen Theil von der Art des Aggregatzustandes, von der Discontinuität des porösen Russes her. Sie ist, im ganzen genommen, eine andere als die Absorption in Kupferhydroxyd-Ammoniak, in Kaliumdichromat oder in Magdalaroth. Es liegt im porösen Russ nach meiner Ansicht ein trübes Medium vor, was auch schon Ångström (l. c.) annahm. Das Medium ist nämlich in diesem Falle, wie ich

in meiner Studie über die Structur des Russes darlegte Luft
in dieser sind Theilchen eines fremden Körpers, die Russtheil
chen, spärlich vertheilt, und deren mittlerer Durchmesser is
kleiner als die Wellenlänge der violetten Strahlen. Die trübe
Medien, die bisher bekannt oder einer Untersuchung unter-
stellt wurden, sind zumeist Emulsionen von Lösungen in
Flüssigkeiten (z. B. alkoholische Mastixlösung in Wasser); die
optischen Eigenschaften der Substanz der trübenden Theilchen
können bei ihnen vor der Auflösung untersucht werden
Im vorliegenden Fall ist ein Gas durch einen festen Körpe
von hohem Brechungsexponenten getrübt; die optischen Eigen-
schaften, vor allem die Absorption der Substanz des trübende
Körpers können nicht mit Sicherheit oder gar nicht aufgedeck
werden, weil dieser nicht in entsprechender makroskopische
Grösse im Aggregatzustand des einzelnen einheitlichen Theil
chens hergestellt werden kann. Welche Absorption der Rus
in dieser Form auf das Licht ausübt, ist unbekannt.

Für die Schwächung des Lichtes beim Durchgang durc
ein trübes Medium haben Clausius[1]) und Rayleigh[2]) Formel
aufgestellt, und zwar gilt nach Clausius $i = J e^{-(\varkappa/\lambda^2) d}$, nac
Rayleigh $i = J e^{-(\varkappa/\lambda^4) d}$. Es liegt nahe, diese Formeln au
die Schwächung des Lichtes in porösem Russ an anzuwenden

Für homogenes Licht ist in den obigen Formeln $\varkappa/\lambda$
bez. $\varkappa/\lambda^4$ eine Constante k. Für verschiedene Wellenlänge
ist k eine Function von λ, nach Clausius gilt $k = \varkappa/\lambda^2$, nac
Rayleigh $k = \varkappa/\lambda^4$. Nimmt man an, dass bezüglich der Licht
extinction in trüben Medien ein Gesetz von der Form $i = Je^{-(\varkappa/\lambda^x)}$
gilt, dann ist x empirisch zu bestimmen und müsste für all
Arten trüber Medien den gleichen Werth haben. Sowohl nac
der Clausius'schen und Rayleigh'schen wie nach der vor
stehenden Formel ist $\varkappa$ constant für alle Wellenlängen. I
der Tab. I sind für sechs verschiedene Wellenlängen die zu
gehörigen Werthe von k angegeben. Die nachstehende Ta
belle II enthält die Werthe von $\varkappa$, die sich auf Grund d
obigen Formeln und meinen Messungen ergeben. In d

1) Clausius, Pogg. Ann. **72.** p. 294. 1847; **76.** p. 161 u. 1
1849; **88.** p. 543. 1853.

2) Rayleigh, Phil. Mag. **41.** p. 107, 274, 447. 1871.

letzten Horizontalreihe ist bei jeder Zahl der Factor 10^{-13}, in der vorletzten der Factor 10^{-6} weggelassen. Die Grösse x ist für je zwei aufeinanderfolgende Farben berechnet. Von den so berechneten Werthen wurde dann das Mittel genommen und im Durchschnitt $x = 1$ gefunden.

Tabelle II.

	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6
k	311	315	329	356	376	415
$x = k\lambda$	218	200	190	189	187	190
$x = k\lambda^2$	154	127	109	99	93	87
$x = k\lambda^4$	760	640	363	274	229	184

Nach dieser Tabelle kann gar nicht die Rede davon sein, ass für den vorliegenden Fall die Theorien von Clausius oder on Rayleigh auch nur einigermaassen Geltung beanspruchen ürfen. Und doch ist beim Russ die Voraussetzung dieser heorien erfüllt, dass nämlich der Durchmesser der trübenden heilchen kleiner als die Wellenlänge sei.

Ångström kam in seiner bereits erwähnten Untersuchung benfalls zu dem Resultat, dass die Rayleigh'sche Formel ir Russ nicht gilt.

(Eingegangen 9. August 1897.)

10. *Die Newton'schen Farbenringe in einer gewissen Art trüber Medien; von J. Stark.*

Die bisher untersuchten Arten dünner Blättchen, welche die Newton'schen Farbenringe zeigen, lassen sich in zwei Gruppen theilen. Die eine umfasst diejenigen Lamellen, welche aus physikalisch homogener Substanz bestehen, die andere die sogenannten gemischten Blättchen, welche Brewster und Young untersuchten.

Im nachstehenden werde ich von einer eigenthümlichen Art dünner Blättchen, welche die Newton'schen Farbenringe zeigen, Mittheilung machen. Sie sind einerseits nicht den gemischten Blättchen beizuzählen, andererseits dürfen sie auch nicht ohne weiteres den homogenen angereiht werden.

Hält man eine glatte Fläche, etwa eine Glas- oder Metallplatte kurze Zeit in eine Flamme, z. B. eine Gasflamme, so zeigt sie, bei kleinem Einfallswinkel betrachtet, einen Russflecken; betrachtet man sie aber unter sehr grossem Einfallswinkel, so nimmt man im Russe Farbenringe wahr. Um gut ausgebildete Ringe zu erhalten, verfährt man am besten so. Man achtet darauf, dass die Flamme möglichst ruhig brennt, erwärmt die Platte, die berusst werden soll, solange über ihr, bis sich kein Wasser mehr niederschlägt, taucht sie darauf langsam in die Spitze der Flamme und zieht sie dann vertical nach aufwärts schnell wieder zurück. Die Russlamelle, die man so erhält, werde ich im Folgenden poröse Russlamelle nennen.

Jene Farbenringe im Russ wurden schon von verschiedenen Forschern beobachtet; eine Untersuchung über sie stellte Rosický[1]) an.

Behaucht man eine auf Metall in der angegebenen Weise hergestellte Russlamelle, lässt dann wieder abtrocknen und wiederholt dieses Verfahren mehrmals, so verschwinden die ersten Farbenringe und man erhält an ihrer Stelle andere.

---

1) Rosický, Wiener Ber. (2) 78. p. 407. 1878.

Diese sind auch bei kleinem Einfallswinkel sichtbar und nehmen im allgemeinen einen breiteren Raum ein. Am besten erhält man diese zweite Art von Farbenringen folgendermaassen. Man sorgt dafür, dass die Platte vor der Berussung gut abgekühlt ist und hält sie dann kurze Zeit in die Flamme. Es schlägt sich dann gleichzeitig mit dem Russ auch Wasser nieder; ist dieses verdunstet, dann sind die Farbenringe zweiter Art im zurückbleibenden Russ sichtbar. Die Lamelle dieser Art soll compacte Russlamelle heissen. Auf Glas lässt sie sich wegen dessen schlechter Wärmeleitungsfähigkeit nur sehr schwer in guter Ausbildung darstellen.

Als ich zur Erzeugung der Farbenringe im Russ die Flamme einer Stearinkerze verwendete, fand ich noch eine Art von Lamellen, welche die Newton'schen Farben zeigen. Bringt man nämlich eine gut erwärmte Platte kurze Zeit in die Kerzenflamme in der Weise, dass sie den dunklen inneren Theil ungefähr in der Mitte zwischen dessen Spitze und derjenigen des Dochtes durchschneidet, so schlägt sich auf ihr aus dem Stearindampf eine sehr dünne Schicht nieder, die theils aus Stearin, theils aus kohlenstoffreicheren Reductionsproducten bestehen mag. Diese Lamelle zeigt auch nach dem Erstarren die Newton'schen Farbenringe in schöner Ausbildung und zwar bei jeder Incidenz.

Ehe ich auf Farbenerscheinungen, welche meine Blättchen darbieten, eingehe, hat mich die Frage zu beschäftigen: Welches ist die Substanz der Lamellen? Rosický (l. c.) legte sich diese Frage bezüglich der porösen Russlamelle überhaupt nicht vor; Christiansen[1]) beantwortete sie nahezu richtig, ohne aber genauer auf sie einzugehen.

Betrachtet man das Stearinhäutchen im durchgehenden Licht, so beobachtet man an ihm eine gelbliche Färbung. Wischt man es mit weissem Papier ab, so wird dieses geschwärzt. Das dampfförmige Stearin, das sich auf einer Platte niederschlägt, enthält nämlich Theilchen, die durch die Verbrennungshitze bereits zu Russ reducirt sind. Diese Russtheilchen schlagen sich mit dem Stearindampf nieder und liegen dann in feiner Vertheilung im Stearin, der Grundmasse,

1) Christiansen, Wied. Ann. **24.** p. 439.

10. *Die Newton'schen Farbenringe in einer gewissen Art trüber Medien; von J. Stark.*

Die bisher untersuchten Arten dünner Blättchen, welche die Newton'schen Farbenringe zeigen, lassen sich in zwei Gruppen theilen. Die eine umfasst diejenigen Lamellen, welche aus physikalisch homogener Substanz bestehen, die andere die sogenannten gemischten Blättchen, welche Brewster und Young untersuchten.

Im nachstehenden werde ich von einer eigenthümlichen Art dünner Blättchen, welche die Newton'schen Farbenringe zeigen, Mittheilung machen. Sie sind einerseits nicht den gemischten Blättchen beizuzählen, andererseits dürfen sie auch nicht ohne weiteres den homogenen angereiht werden.

Hält man eine glatte Fläche, etwa eine Glas- oder Metallplatte kurze Zeit in eine Flamme, z. B. eine Gasflamme, so zeigt sie, bei kleinem Einfallswinkel betrachtet, einen Russflecken; betrachtet man sie aber unter sehr grossem Einfallswinkel, so nimmt man im Russe Farbenringe wahr. Um gut ausgebildete Ringe zu erhalten, verfährt man am besten so. Man achtet darauf, dass die Flamme möglichst ruhig brennt, erwärmt die Platte, die berusst werden soll, solange über ihr, bis sich kein Wasser mehr niederschlägt, taucht sie darauf langsam in die Spitze der Flamme und zieht sie dann vertical nach aufwärts schnell wieder zurück. Die Russlamelle, die man so erhält, werde ich im Folgenden poröse Russlamelle nennen.

Jene Farbenringe im Russ wurden schon von verschiedenen Forschern beobachtet; eine Untersuchung über sie stellte Rosický[1]) an.

Behaucht man eine auf Metall in der angegebenen Weise hergestellte Russlamelle, lässt dann wieder abtrocknen und wiederholt dieses Verfahren mehrmals, so verschwinden die ersten Farbenringe und man erhält an ihrer Stelle andere.

---

1) Rosický, Wiener Ber. (2) 78. p. 407. 1878.

Diese sind auch bei kleinem Einfallswinkel sichtbar und nehmen im allgemeinen einen breiteren Raum ein. Am besten erhält man diese zweite Art von Farbenringen folgendermaassen. Man sorgt dafür, dass die Platte vor der Berussung gut abgekühlt ist und hält sie dann kurze Zeit in die Flamme. Es schlägt sich dann gleichzeitig mit dem Russ auch Wasser nieder; ist dieses verdunstet, dann sind die Farbenringe zweiter Art im zurückbleibenden Russ sichtbar. Die Lamelle dieser Art soll compacte Russlamelle heissen. Auf Glas lässt sie sich wegen dessen schlechter Wärmeleitungsfähigkeit nur sehr schwer in guter Ausbildung darstellen.

Als ich zur Erzeugung der Farbenringe im Russ die Flamme einer Stearinkerze verwendete, fand ich noch eine Art von Lamellen, welche die Newton'schen Farben zeigen. Bringt man nämlich eine gut erwärmte Platte kurze Zeit in die Kerzenflamme in der Weise, dass sie den dunklen inneren Theil ungefähr in der Mitte zwischen dessen Spitze und derjenigen des Dochtes durchschneidet, so schlägt sich auf ihr aus dem Stearindampf eine sehr dünne Schicht nieder, die theils aus Stearin, theils aus kohlenstoffreicheren Reductionsproducten bestehen mag. Diese Lamelle zeigt auch nach dem Erstarren die Newton'schen Farbenringe in schöner Ausbildung und zwar bei jeder Incidenz.

Ehe ich auf Farbenerscheinungen, welche meine Blättchen darbieten, eingehe, hat mich die Frage zu beschäftigen: Welches ist die Substanz der Lamellen? Rosický (l. c.) legte sich diese Frage bezüglich der porösen Russlamelle überhaupt nicht vor; Christiansen[1]) beantwortete sie nahezu richtig, ohne aber genauer auf sie einzugehen.

Betrachtet man das Stearinhäutchen im durchgehenden Licht, so beobachtet man an ihm eine gelbliche Färbung. Wischt man es mit weissem Papier ab, so wird dieses geschwärzt. Das dampfförmige Stearin, das sich auf einer Platte niederschlägt, enthält nämlich Theilchen, die durch die Verbrennungshitze bereits zu Russ reducirt sind. Diese Russtheilchen schlagen sich mit dem Stearindampf nieder und liegen dann in feiner Vertheilung im Stearin, der Grundmasse,

1) Christiansen, Wied. Ann. **24.** p. 439.

eingebettet. Sie sind es, welche die gelbliche Färbung des Stearins verursachen. Die Stearinlamelle besteht also aus einer durchsichtigen Grundmasse, und in diese sind in feiner Vertheilung Russtheilchen eingestreut.

Aehnlich liegt die Sache beim Russ. Wie ich in meiner Studie über die Structur des porösen Russes nachgewiesen habe, sind von 100 Raumtheilen porösen Russes 97,72 von Luft und nur 2,28 Theile von Russsubstanz ausgefüllt. Die Grundmasse der porösen Russlamellen ist also Luft, und diese ist getrübt durch Russtheilchen. Bei der compacten Russlamelle mag die Volumeneinheit mehr Russ als bei der porösen enthalten.

Die drei im vorausgehenden von mir behandelten Lamellenarten stellen gemäss dem obigen trübe Medien dar. Die Trübung ist durch feste Körperchen, nämlich durch Russtheilchen, hervorgebracht und bei den Russlamellen stärker als bei dem Stearinhäutchen; die Grundmasse ist in dem einen Fall ebenfalls ein fester Körper, im anderen ein Gas.

Die Farbenerscheinungen, welche das Auge wahrnimmt, wenn es in den Weg der regelmässig an den Lamellen reflectirten Lichtstrahlen gebracht wird, bieten nichts neues. Bezüglich der räthselhaften und merkwürdigen Rolle, welche die Russlamellen beim Zustandekommen der Farbenringe in ihnen spielen, verweise ich auf meine Dissertation. Eine Erscheinung aber an meinen Lamellen ist neu.

Bringt man das Auge nicht, wie gewöhnlich geschieht, in den Weg der von einer Lichtquelle kommenden und an der Stearinlamelle regelmässig reflectirten Strahlen, sondern blickt in irgend einer anderen davon abweichenden Richtung auf die Lamelle, so nimmt man wider Erwarten ein Ringsystem wahr. Ich sage wider Erwarten; selbst nämlich wenn man peinlich dafür sorgt, dass in der Richtung, in welcher man nach der Lamelle blickt, nicht irgend wie von aussen her unter Vermittelung einer Reflexion an der Lamelle Licht in das Auge kommen kann, ist das zweite Ringsystem zu beobachten. Diese neuen Ringe will ich Diffusionsringe nennen. Am besten erscheinen sie im Stearinblättchen, weniger gut in der compacten Russlamelle, nur sehr schwach in der porösen. Ich erkläre ihr Zustandekommen wie folgt.

Innerhalb der Lamellen findet infolge der Trübung durch die Russtheilchen innere Diffusion statt; es senden also die Lamellen von ihrem Inneren aus nach allen Richtungen Licht, so auch Strahlen gegen die Platte, auf der sie liegen. Diese Strahlen werden an der Platte in die Lamelle reflectirt, an der oberen Fläche der Lamelle theils in die Luft gebrochen, theils in die Lamelle an Luft reflectirt. Dieser zweite Theil wird dann neuerdings an der Platte reflectirt und schliesslich zum Theil in die Luft gebrochen. Dieser letzte Theil kommt mit denjenigen Strahlen, die schon zuvor in die Luft austraten, zur Interferenz, deren Ergebniss die Diffusionsringe sind. So erklärt sich nach meiner Ansicht das Zustandekommen dieser Ringe, sowie die merkwürdige Thatsache, dass sie bei einseitiger guter Beleuchtung der Lamelle in jeder beliebigen Richtung wahrnehmbar sind.

Die Diffusionsringe sind immer complementär gefärbt zu den oben behandelten Ringen, gleicher Einfallswinkel vorausgesetzt. Sie sind offenbar auch Newton'sche Farbenringe; ihre Lage hängt ebenfalls von dem Winkel ab, welchen die Sehrichtung mit der Normale der reflectirenden Fläche bildet, und in der Nähe des Polarisationswinkels der Lamellen zeigen sie dasselbe Verhalten wie jene. Die Strahlen nämlich, deren Interferenz die Diffusionsringe erzeugt, gewinnen ihren Gangunterschied genau auf dieselbe Weise wie diejenigen Strahlen im Farbenglas, deren Interferenz die Ringe im durchgelassenen Licht ergiebt. Der einzige Unterschied der beiden Fälle besteht darin, dass die Farbenringe im durchgelassenen Licht bei meinen Lamellen auf derselben Seite auftreten wie die im reflectirten Licht. Wenn also auch die Platte, auf der das Blättchen liegt, gar nicht durchsichtig ist, können bei trüben Lamellen doch auch jene Farben beobachtet werden.

Die Intensität der Diffusionsringe ist durchgehends geringer als die der regulären. Das kommt hauptsächlich daher, dass ihr Licht nur ein kleiner, durch Diffusion abgetrennter Bruchtheil der auf die Lamelle fallenden Strahlen ist. Dieser Bruchtheil fällt, absolut genommen, um so grösser aus, je intensiver das auffallende Licht ist. Darum werden die Ringe am besten wahrgenommen, wenn man directes Sonnenlicht anwendet.

Die Ringe treten auf Metall besser auf als auf Glas, weil das Metall stärker reflectirt.

Noch eine interessante Eigenschaft zeigen die Diffusionsringe. Ich beobachtete, dass in weissem Lichte zwar die grünen und blauen Ringe in schöner Färbung auftreten, dass dagegen die gelben und rothen geschwächt sind. Da, wo die Reihenfolge der Newton'schen Farben Roth verlangt, ist gewöhnlich nur ein mattes Rothbraun wahrzunehmen. Ueber den Grund dieser Erscheinung lässt sich folgende Ueberlegung anstellen. Da die Stearinlamelle im durchgehenden Licht eine gelbbraune Färbung zeigt, so wird in ihm nicht Roth und Gelb, sondern eher Blau und Grün absorbirt. Wenn daher die Schwächung des Roth in den Diffusionsringen von Absorption herrührte, so wäre in ihnen eher eine Schwächung der kurzwelligen als der langwelligen Strahlen zu erwarten. Also muss sie auf einem anderen Grunde beruhen. Ich sehe diesen in einer Verschiedenheit des Diffusionsvermögens der Lamelle für verschiedene Farben. Wenn nämlich die trübe Lamelle die langwelligen Strahlen weniger zerstreut als die kurzwelligen, dann ist zu erwarten, dass im diffundirten Licht, also auch in den Diffusionsringen die Intensität der ersten Strahlen kleiner ist als die der zweiten.

Zum Schluss muss ich noch auf einen Punkt zu sprechen kommen, in dem die von mir beschriebenen Lamellen ebenfalls von den homogenen abweichen. Christiansen[1]) glaubt sich auf Grund von Versuchen zu der Behauptung berechtigt, dass ein Gemisch aus einer Flüssigkeit und einem darin vertheilten feinen Pulver sich optisch wie ein homogener Körper verhalte, also einen eigenen Brechungsindex besitze, der abweiche von dem der Flüssigkeit und dem des Pulvers. Unter derartigen Gemischen hat er auch den porösen Russ aufgezählt. In meiner Dissertation habe ich dargelegt, dass die Messungen Rosický's, auf die sich Christiansen beruft, nicht beweiskräftig sind für seine Ansicht. Es ist aber immerhin möglich, dass diese für die von mir behandelten Lamellen zutreffend ist. Dann aber wäre zu untersuchen, ob in derartigen Gemischen die Brechung das gewöhnliche Gesetz

1) Christiansen, Wied. Ann. **23.** p. 298. 1884; **24.** p. 439. 1885.

($\sin \iota / \sin r = n$) befolgt oder ein complicirteres. Im zweiten Fall hat der Gangunterschied des an der oberen und des zugehörigen an der unteren Lamellengrenze reflectirten Strahles nicht mehr den Werth $\varkappa \lambda = 2 n D \cos r$, sondern einen in anderer Weise von dem Einfallswinkel abhängigen. Das gleiche ist der Fall, wenn einerseits für die Brechung in der Lamelle lediglich deren Grundmasse in Betracht kommt, andererseits die Lichtstrahlen in ihr auch durch die trübenden Theilchen ihren Weg nehmen.

München, phys. Inst. d. Univ., April 1897.

(Eingegangen 9. August 1897.)

11. *Eine Beobachtung über Luftwogen;*
von R. Emden.

Am 7. November 1896 veranstaltete der Münchener Verein für Luftschiffahrt eine seiner Fahrten, bei der ich als Ballonführer thätig war.[1]) Diese Fahrt gab Gelegenheit zu einer Beobachtung und Messung der speciellen Art von Luftbewegung, auf die Helmholtz in seiner Abhandlung „Ueber atmosphärische Bewegungen II“ (Gesammelte Abhandlungen III, p. 309) zuerst aufmerksam machte und deren Theorie er entwickelte. Helmholtz hat gezeigt, dass, wenn eine obere, wärmere, also leichtere Luftschicht über eine untere, kältere, also schwerere Luftschicht hinwegstreicht, dieselben Bedingungen gegeben sind, wie wenn der Wind über eine horizontale Wasserfläche bläst. Wie die Wasseroberfläche zu Wellenbildung veranlasst wird, so bilden sich Wellen derselben Art an der Oberfläche der unteren, schwereren Luftschicht, Wellen, die senkrecht stehen auf der Richtung des Windes und in regelmässigen Abständen aufeinanderfolgend in Richtung desselben fortschreiten. Diese Luftwogen können ganz ausserordentliche Dimensionen annehmen. „Da wir bei den am Erdboden vorkommenden mässigen Windstärken oft genug (Wasser-)Wellen von einem Meter Länge haben, so würden dieselben Winde, in Luftschichten von 10° Temperaturdifferenz übersetzt, also 2 bis 5 km Länge erhalten. Grössere Meereswellen von 5—10 m würden Luftwellen von 15—30 km entsprechen können, die schon das ganze Firmament des Beschauers bedecken und den Erdboden in einer Tiefe, die kleiner als die Wellenlänge ist, unter sich haben würden, also den Wellen in seichtem Wasser zu vergleichen wären, die das Wasser am Grunde schon erheblich in Bewegung setzen ....“ „Dass dergleichen Wellensysteme an den Grenzflächen verschieden schwerer Luftschichten

---

1) Die vollständige Bearbeitung dieser Fahrt findet sich unter dem Titel „Die Fahrt vom 7. November 1896; von Dr. R. Emden“ im Jahresbericht des Münchener Vereins für Luftschiffahrt für das Jahr 1896.

ausserordentlich häufig vorkommen, erscheint mir nicht zweifelhaft, wenn sie uns auch in den meisten Fällen unsichtbar bleiben. Wir sehen sie offenbar nur dann, wenn die untere Schicht so weit mit Wasserdampf gesättigt ist, dass die Wellenberge, in denen der Druck geringer ist, Nebel zu bilden anfangen. Dann erscheinen streifige, parallele Wolkenzüge in sehr verschiedener Breite, sich zuweilen über breite Himmelsflächen in regelmässiger Wiederholung erstreckend . . . .“ „Die von mir angestellten Rechnungen zeigen ferner, dass bei den beobachteten Windstärken sich im Luftkreise nicht nur kleine Wellen, sondern auch solche von mehreren Kilometern Wellenlänge ausbilden können, die, wenn sie in Höhen von einem oder mehreren Kilometern Höhe über dem Erdboden hinziehen, die unteren Luftschichten in Bewegung setzen und sogenanntes böiges Wetter hervorbringen müssen. Das Eigenthümliche derselben sehe ich darin, dass Windstösse, oft von Regenschauern begleitet, nach ziemlich gleichen Zwischenzeiten und in ziemlich gleichem Verlauf mehrmals des Tages an demselben Orte wiederkehren.“[1])

Die Fahrt fand am Morgen des 7. November 1896 statt. Der Ballon Akademie, mit 1300 cbm Leuchtgas gefüllt, trug ein 200 m langes Schlepptau, das vor der Abfahrt auf der Erde ausgebreitet lag. Der abgewogene, bemannte Ballon wurde dem Gewicht des Schlepptaus entsprechend um 4 Sack Ballast (à 12 kg) erleichtert und erhob sich um 9^h 50 bei völlig bedecktem Himmel und beinahe völliger Windstille rasch in die Lüfte. Vom Schlepptau lagen nur noch wenige Meter auf der Erde, da stockte plötzlich der weitere Aufstieg des Ballons, der im gleichen Augenblicke mit grosser Geschwindigkeit nach Osten davontrieb, das Ende des Schlepptaus auf der Erde nach sich ziehend. In wenigen Minuten waren drei Sack Ballast (36 kg) ausgegeben und noch immer haftete das Schlepptau auf der Erde. Erst ein weiterer halber Sack Ballast löste den Ballon von der Erde los. Ueber die Hemmungsursache des Auftriebs konnten wir nicht lange im Unklaren sein, fühlten wir uns doch plötzlich in eine ungleich wärmere Luftschicht versetzt, die infolge ihres geringeren specifischen Gewichts den

1) Helmholtz, l. c.

Auftrieb des Ballons verminderte. Die Lufttemperatur, die bei der Abfahrt 2,7° betrug, ergab sich in 400 m über der Erde zu 9,2°. Wir gehen kaum fehl, wenn wir den raschen Temperatursprung von 2,7 auf 9,2° aus dem Verhalten des Schlepptaus zu schliessen bei 200 m über der Erde annehmen, denn die Luftströmung, in die wir eingedrungen waren, ergab sich im weiteren Verlauf der Fahrt bis 1300 m Höhe als vollständig isotherm. Dazu kommt noch, dass in München durch die meteorologische Centralstation folgende Temperaturen beobachtet wurden:

8^h *a*	3,9°
10 *a*	4,7
12 *a*	12,3
4 *p*	11,1
8 *p*	9,1.

Im Laufe des Vormittags fand also ein plötzlicher Temperaturwechsel statt. Nehmen wir an, dass sich die Luftschicht von 9,2° aus 200 m Höhe zur Erde gesenkt hätte, so ergiebt sich ihre potentielle Temperatur, d. h. die Temperatur, die sie durch adiabatische Compression erhält, zu 11,2°, was den oben erwähnten raschen Temperaturwechsel auch quantitativ erklärt. Die Geschwindigkeit dieser warmen Luftströmung ergab sich durch Ausmessung der Fahrcurve des Ballons zu 12,5 m pro Secunde, ihre Richtung genau von Westen nach Osten. Halten wir also fest: Eine Luftströmung von 9,2°, die mit 12,5 m pro Secunde in Richtung W-O über eine ruhende Luftschicht von 2,7° dahinstreicht.

Vom Morgen des 7. November meldeten fast sämmtliche meteorologische Beobachtungsstationen Bayerns Nebel, die Centralstation München speciell: Früh starker Nebel. Als der Ballon 9^h 50 in dem unmittelbar vor der Stadt gelegenen Oberwiesenfeld aufstieg, hatten wir nebelfreie Luft über uns. Als wir aber 17 Minuten rasch dahingefahren waren und 10^h 7 von Aschheim aus in einer Höhe von 550 m über der Erde nach München zurückblickten, sahen wir München und Umgebung von einer grossen Nebelhaube bedeckt. Der Nebel bildete ungefähr ein Quadrat mit stark abgerundeten Ecken; die Seiten desselben gingen parallel, desgleichen senkrecht zur Fahrrichtung. Die Längenausdehnung dieser Nebelmasse in

Richtung W-O, die der Ballon einschlug, ergab sich durch Vergleich mit der Karte zu ca. 7,5 km. Diese Nebelmasse nun zeigte keine homogene Structur, sondern der Nebel hatte sich, sit venia verbo, zu ungeheuren Nebelwürsten zusammengeballt. Diese riesigen Nebelrollen lagen alle in gleichen Abständen auf der Erde, genau in Richtung S-N, also senkrecht zur Fahr- bez. Windrichtung. Wir zählten 15 solcher Rollen. Der dichte Nebel dieser Rollen entzog das von jeder Rolle bedeckte Terrain unseren Blicken vollständig; zwischen diesen liegenden Nebelcylindern hindurch war die Erde deutlich sichtbar. Den Verticaldurchmesser dieser Rollen genau festzustellen war nicht möglich; augenscheinlich aber waren die mittleren Rollen dicker als die äusseren. Denn die 100 m hohen Frauenthürme waren vom Nebel vollständig bedeckt und unsichtbar, während eine äussere Nebelrolle, über die Kirche von Giesing gelagert, deren in ungefähr gleicher Höhe befindliche Kirchthurmspitze frei liess. Wahrscheinlich ragte der Nebel nicht bis zu 200 m empor, da in dieser Höhe bereits eine sehr beträchtlich wärmere Luft angetroffen wurde. Die obere Grenze des Nebels war also sicher über 100, wahrscheinlich unter 200 m gelegen. Sehr genau bestimmbar aber war der gegenseitige Abstand der Nebelrollen. Derselbe betrug, da wir 15 Rollen auf 7,5 km Erstreckung zählten, 540 m.

Diese Structur der Nebelmasse spricht aufs Ueberzeugendste dafür, dass wir es hier mit einer Erscheinung zu thun haben, die mit den Helmholtz'schen Luftwogen in unmittelbarem Zusammenhange steht. Waren doch an diesem Morgen alle Bedingungen zum Zustandekommen dieser Wogen gegeben. Ueber der Erde eine ruhende, kalte Luftschicht, in 200 m Höhe darüber hinwegstreichend, genau in Richtung W-O ein rascher, warmer Luftstrom. Noch überzeugender wird der Zusammenhang, wenn wir die Wellenlänge der unter solchen Umständen möglichen Luftwogen berechnen. Helmholtz[1]) giebt folgendes Zahlenbeispiel. Gegeben ein Luftstrom, der mit 10 m Geschwindigkeit pro Secunde über einen 10° kälteren Luftstrom hinwegstreicht. Es sind dann Wellen möglich, deren Wellenlänge 550 m beträgt. Die in unserem Falle be-

1) Helmholtz, l. c.

obachtete Temperaturdifferenz betrug $9{,}2^0-2{,}7^0=6{,}5^0$, die mittlere Fahrgeschwindigkeit war ca. 12,5 m pro Secunde, die untere Luftschicht ruhend, also Temperatur- und Geschwindigkeitsdifferenzen ähnlich wie in dem Helmholtz'schen Beispiele, und der beobachtete Abstand der Nebelrollen wurden zu 540 m gemessen, also eine Uebereinstimmung, wie sie vollständiger nicht verlangt werden kann.

Wie sich der Process dieser Nebelrollenbildung im Speciellen abgespielt hat, lässt sich nicht verfolgen. Haben diese Nebelrollen erst die Wellenberge der unteren Luftschicht gekrönt und sind dann wieder in die Tiefe zurückgesunken? Oder haben die warmen Wellenthäler der oberen Luftschicht auflösend auf eine homogen auf der Erde ausgebreitete Nebelschicht gewirkt? Oder hat, da die Trennungsfläche der beiden Luftschichten nur 200 m über der Erde lag (eine bedeutend kleinere Distanz als die Wellenlänge von 540 m), die Wellenbewegung rein mechanisch in die Tiefe gewirkt und die Structurbildung bewirkt? Um dies zu entscheiden müsste die Wellenhöhe bekannt sein, die sich nicht rechnerisch bestimmen lässt, sondern in jedem Falle durch Beobachtung bestimmt werden muss, was in diesem Falle nicht möglich war. Ob solche Beobachtungen mit genügender Genauigkeit sich anstellen lassen, muss die Zukunft lehren. Mit Befriedigung aber können wir darauf zurückblicken, dass wir hier zum ersten Male eine Erscheinungsform der Helmholtz'schen Luftwogen wenigstens in Bezug auf die in erster Linie maassgebende Grösse, die Wellenlänge, messend verfolgen und Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie constatiren konnten.

(Eingegangen 23. Juli 1897.)

12. *Ueber einen neuen Quecksilberunterbrecher;* *von F. Hofmeister.*

Mannichfache unangenehme Erfahrungen, welche ich beim Arbeiten mit *Röntgenstrahlen* mit dem Quecksilberfederunterbrecher (Foucault) gemacht habe, haben mich veranlasst, einen Unterbrecher zu construiren, der mir gegenüber älteren Systemen manche Vorzüge zu bieten scheint und der sich mir in nunmehr fünfmonatlichem Gebrauche tadellos bewährt hat.

Die Brauchbarkeit eines Unterbrechers hängt einmal ab von dem Grade der *Sicherheit* und *Gleichmässigkeit*, mit der auch bei längerem Arbeiten Oeffnung und Schluss des Stromes erfolgt, sodann von der *Schnelligkeit*, mit der die Unterbrechungen sich folgen bez. von der Möglichkeit, die Zahl der Unterbrechungen in der Zeiteinheit innerhalb gewisser Grenzen beliebig zu *variiren*, ohne dass dadurch die Präcision derselben Noth leidet. — Speciell für die Untersuchung mit dem Fluorescenzschirm ist ein rasch arbeitender Unterbrecher unbedingtes Erforderniss.

Sehr gutes leisten in dieser Richtung die neuerdings von verschiedenen Firmen in den Handel gebrachten sogenannten „*rotirenden Quecksilberunterbrecher*“, welche aus einem kräftigen Electromotor bestehen, der mittels Excenter einen Hebel in senkrechter Richtung verschiebt und so den an demselben befestigten Unterbrecherstab abwechselnd in Quecksilber eintaucht und wieder heraushebt. Jeder Axendrehung entspricht eine Unterbrechung. Diese Apparate arbeiten sicher, aber verschwenderisch; der kräftige Motor bedarf relativ viel Strom und die Apparate sind theuer (150—200 Mk.).

Mit sehr viel *einfacheren Mitteln* und derselben Sicherheit erreiche ich den gewünschten Zweck durch Anordnung des Unterbrechers in Form eines auf der horizontal laufenden Axe eines Electromotors befestigten *dreistrahligen Sterns*, *dessen*

Platinspitzen bei der Umdrehung *durch Quecksilber schlagen.* Jede Axendrehung liefert drei Unterbrechungen. Die *Weiterleitung* des Stromes geschieht durch eine auf der gleichen Axe montirte, in einem zweiten Quecksilbertrog laufende *Kupferscheibe,* die Verbindung mit den Zuleitungen durch eintauchende Kupferbügel. Die getroffene Anordnung vermeidet die Nachtheile, welche mit der Benutzung eines Axenlagers für die Stromzuführung verbunden sind. Die Axe des Unterbrechers ist gegen den Motor isolirt. Das Spritzen des Quecksilbers ist

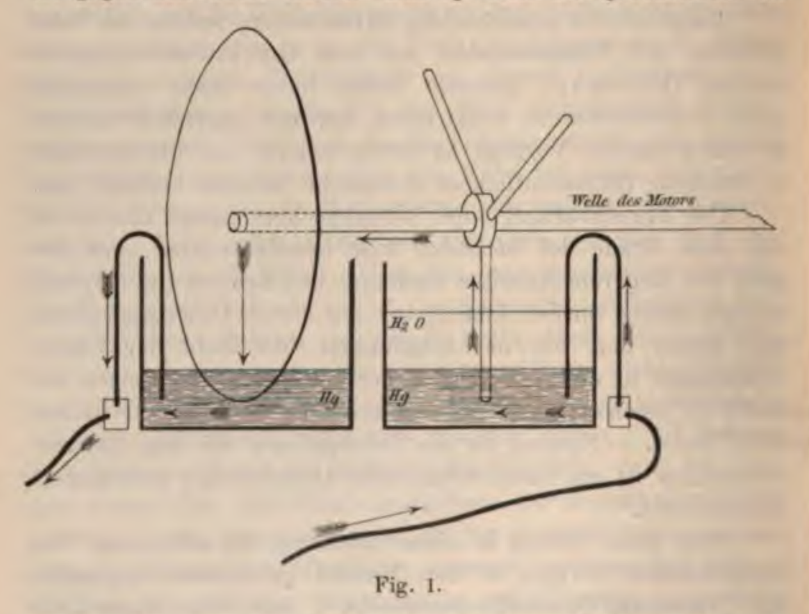


Fig. 1.

durch radkastenartige Deckel in einfachster Weise verhindert. Da der Unterbrecher fast ohne Widerstand läuft, genügt zum Betrieb ein kleiner einfacher Motor, der nur sehr wenig Strom braucht. Durch einen eingeschalteten Stromregulator lässt sich die Geschwindigkeit der Unterbrechungen *zwischen 5 und 60 pro Secunde variiren,* also jedenfalls weit über die Grenzen hinaussteigen, die beispielsweise bei der Erzeugung der Röntgenstrahlen in Betracht kommt.

Die beigegebene schematische Zeichnung (Fig. 1) erläutert den Gang des Stromes, während Fig. 2 den Apparat in $^1/_2$ der natürlichen Grösse wiedergiebt.

Es sei mir gestattet, noch einige auf den *Gebrauch* des Unterbrechers bezügliche Bemerkungen anzuschliessen.

Der Porzellantrog, in welchem der Stern läuft, wird soweit mit Quecksilber gefüllt, dass der Platinstift des senkrecht eingestellten Radius etwa *zur Hälfte* eintaucht. *Reichlichere Füllung ist schädlich*, weil dann auch die Eisentheile der Radien bei der Stromöffnung in Mitleidenschaft gezogen werden und sich rasch abnutzen. Dass man durch übermässige Füllung die Pausen zwischen den Stromschlüssen mehr und mehr abkürzen und schliesslich eine Unterbrechung ganz unmöglich machen kann, bedarf kaum der Erwähnung. Theore-

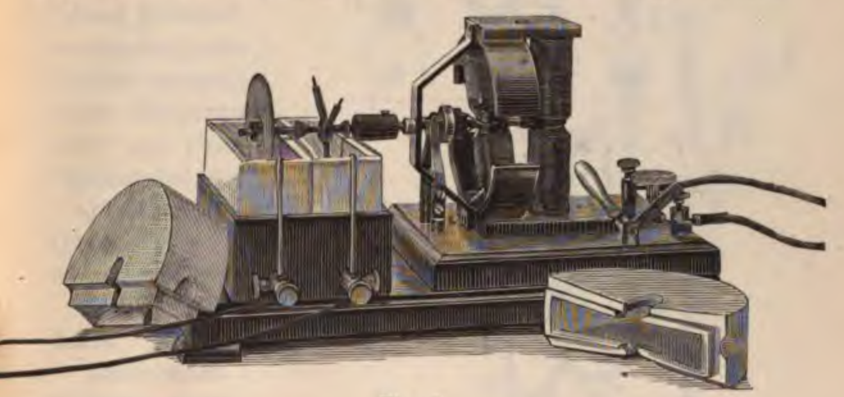


Fig. 2.

tisch tritt dies ein, sobald der Quecksilberspiegel die Mitte des senkrecht stehenden Radius erreicht. Auf das Quecksilber kommt eine ca. 2 cm hohe *Wasserschicht.*

In den zweiten Trog wird soviel Quecksilber gebracht, dass die *Contactscheibe gut eintaucht*, Wasseraufguss ist nicht nöthig.

Mit derselben Füllung kann man lange Zeit (bis zu mehreren Wochen) fortarbeiten, höchstens muss das verdunstete Wasser ersetzt werden.

Nach dem Gebrauch empfiehlt es sich, um allzustarke Oxydation zu vermeiden, die Metalltheile[1]) aus den Flüssigkeiten

1) Neuerdings lasse ich den Stern aus Nickelin anfertigen, welches welches sich noch besser hält, als Eisen.

herauszuheben (was durch Lösung der hinter dem Motor angebrachten Halteschraube in einfachster Weise ermöglicht wird) und abzutrocknen, und sie erst zum Gebrauch wieder einzusetzen.

Der Unterbrecher ist Hrn. Mechaniker Schurr in Tübingen gesetzlich geschützt (D. R. G. M. Nr. 74 300) und wird von demselben sammt Motor zum Preise von 60 Mk. geliefert.

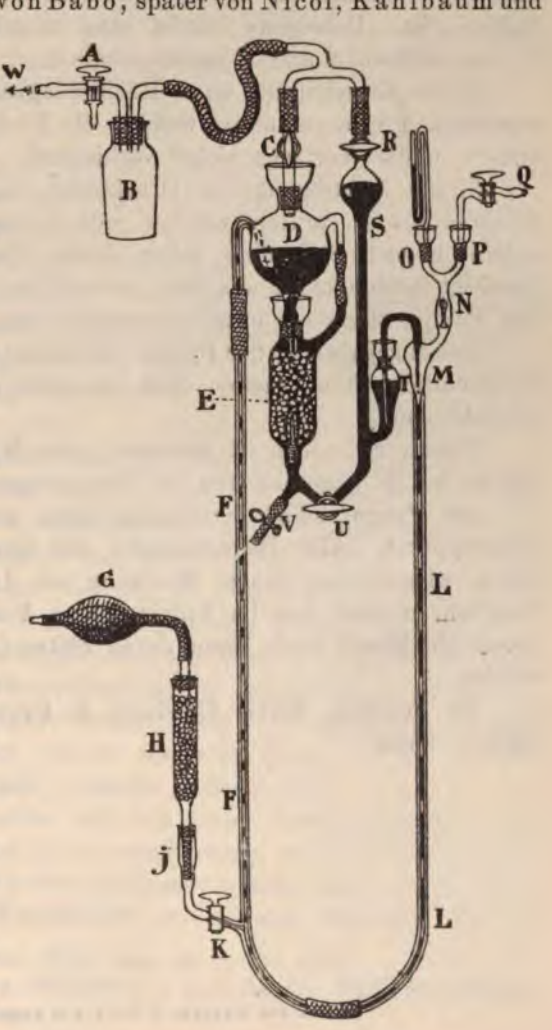
Uebrigens lässt sich derselbe auch ohne Schwierigkeit an einen vorhandenen Motor anpassen.

Tübingen, 1. Juli 1897.

(Eingegangen 3. Juli 1897.)

13. *Quecksilberluftpumpe mit automatischem Betrieb nach F. Friedrichs.*

Die Construction dieser Luftpumpe beruht auf Principien, welche bereits von von Babo, später von Nicol, Kahlbaum und anderen für ihre Quecksilberluftpumpen in Anwendung gebracht worden sind, nämlich der automatischen Zuführung des aus einer Sprengelpumpe abfliessenden Quecksilbers in das Sammelgefäss mittels eines durch Luftdruck betriebenen Steigeapparates.



Die hier beschriebene Pumpe weist jedoch mehrere als praktisch erprobte Neuerungen auf, von denen wir nur folgende hervorheben wollen:

1) Die Anbringung eines Reinigungsapparates für das durchfliessende Quecksilber unter

dem Sammelgefäss. Derselbe besteht aus einem geeigneten Gefäss, welches mit gestossenem Glas und Chlorcalciumstückchen gefüllt ist. Die Erfahrung hat gezeigt, dass durch diese Vorrichtung das Quecksilber vorzüglich rein und trocken gehalten wird. Wenn die feineren Theile der Füllung vorher abgesiebt worden sind, so werden dieselben durch ein auf der Abbildung nicht sichtbares Röhrensystem festgehalten, sodass ein Ueberfliessen in die eigentliche Pumpe nicht zu befürchten ist. Uebrigens würden etwa mitgeführte Staubtheile in den Röhren *S* und *T* zurückgehalten;

2) die Einschaltung eines Rückschlagventils (*N*) über der eigentlichen Sprengelpumpe, welches ein Eindringen des Quecksilbers in den Vorlagen sicher verhindert;

3) die Anbringung der Druckbirne (*G*) über der Chlorcalciumröhre *H*, mittels welcher jede Anstauung des Quecksilbers in der Steigröhre sofort durch Einpressen von Luft beseitigt werden kann, was sich namentlich beim Ingangsetzen der Pumpe öfters als nützlich erweisen wird.

Das Ingangsetzen der Pumpe ist infolge der einfachen und übersichtlichen Construction ohne besondere Anweisung zu bewerkstelligen.

Selbstverständlich ist eine sehr gute Wasserstrahlpumpe, welche bei *W* angeschlossen ist, Vorbedingung.

Die Pumpe bildet gleichzeitig einen praktischen Quecksilberapparat. Alle Beimengungen des Quecksilbers werden durch wiederholte, innige Mischung mit Luft im Fall- und Steigrohr oxydirt und im Filtrirapparat *E* festgehalten. Das gereinigte Metall kann dann durch Seitenröhre *V* abgelassen werden.

Zu beziehen durch Greiner & Friedrichs, Stützerbach i. Thür.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1897. ANNALEN № 11.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 62.

1. *Ueber die Verzögerung bei der Funkenentladung;*
von E. Warburg.

(Sitzungsber. der k. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, physik.-math. Klasse, 18. Febr. 1897.)

§ 1. Hat man die Potentialdifferenz zwischen zwei in einem Gase befindlichen Electroden auf den zur Entladung hinreichenden Werth oder auch auf einen höheren gebracht, so vergeht gleichwohl eine gewisse Zeit, bis die Entladung wirklich eintritt. Diese Zeit, welche die *Verzögerung* heissen mag, ist mit den Versuchsbedingungen sehr veränderlich. In einigen Fällen, in welchen sie nach Secunden oder Minuten zählt, ist sie öfter beobachtet und kürzlich von Hrn. G. Jaumann [1]) eingehender studirt worden. In anderen Fällen, in welchen sie sich auf Bruchtheile einer Secunde beläuft, kann sie untersucht werden, indem man die fragliche Potentialdifferenz während eines kleinen Bruchtheiles einer Secunde anlegt und feststellt, ob in dieser Zeit die Entladung erfolgt oder nicht.

Solche Versuche habe ich in einer früheren Mittheilung [2]) beschrieben und Verzögerungsversuche genannt. Es wurde in jener Mittheilung nachgewiesen, dass die von H. Hertz entdeckte Wirkung der Kathodenbestrahlung auf die Funkenentladung hauptsächlich in der Verminderung der Verzögerung besteht.

Im Folgenden erlaube ich mir, einige weitere die Verzögerung betreffende Versuche mitzutheilen.

Dieselben wurden mit dem früher benutzten Apparat angestellt. Nur fand ich es zweckmässig, bei den Verzögerungsversuchen zwischen die Condensatorplatten eine 3,7 mm dicke, wohl isolirende Ebonitplatte zu bringen. Dadurch verhütet

1) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. p. 656. 1895.

2) E. Warburg, Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 223. 1896.

man, dass Fäserchen die Funkenentladung zwischen den Platten herbeiführen und hat dazu den Vortheil erhöhter Capacität.

§ 2. Als ich die im Winter vorigen Jahres in freier Luft gemachten Versuche im Sommer wiederholte, erhielt ich weit geringere Verzögerung. Nun betrug die relative Feuchtigkeit bei jenen Versuchen einige 50, bei diesen einige 70 Proc.; und als ich die Electroden unter eine luftdicht schliessende Glocke brachte, in welcher die Luft durch Phosphorpentoxyd getrocknet war, erhielt ich die alten hohen Werthe der Verzögerung.

In feuchter Luft ist also die Verzögerung kleiner als in trockener.

Um bei grosser relativer Feuchtigkeit in freier Luft grössere Werthe der Verzögerung zu erhalten, kann man einen durch Schwefelsäurevorlagen getrockneten, von einem Wasserstrahlpumpengebläse gelieferten Luftstrom gegen die einander zugekehrten Electrodenflächen blasen.

Die folgenden Versuche wurden mit den früher benutzten blankpolirten Eisenkugeln von 2,6 cm Durchmesser bei einer Lufttemperatur von 17,2°, einer relativen Feuchtigkeit von 73 Proc. und einem Barometerstand von 760,4 mm angestellt. Bei einer Schlagweite von 0,53 mm war das statische Entladungspotential $V_0 = 2660$ Volt. Bei dem Verzögerungsversuch wurde die Potentialdifferenz von 5400 Volt ohne trockenen Luftstrom jedesmal, mit trockenem Luftstrom unter 10 Malen viermal, mit feuchtem Luftstrom — wobei die Schwefelsäurevorlagen durch Wasservorlagen ersetzt waren — jedesmal entladen.[1])

§ 3. Es fragt sich, ob das in der Luft als Wassergas gelöste oder das auf der Electrodenoberfläche condensirte Wasser die Verzögerung herabsetzt. Die letztere Alternative trifft zu; denn als der feuchte Luftstrom gegen die *erwärmten*

---

1) Hat man einen Hochspannungsaccumulator zur Verfügung, so kann man den Einfluss der Kathodenbestrahlung auf die Verzögerung auch in feuchter Luft leicht zeigen, indem man die isolirte Electrode der Funkenstrecke an den isolirten Pol des Accumulators anlegt, die andere Electrode durch ein Galvanometer mit einer Erdleitung verbindet, an welche auch der andere Accumulatorpol angelegt ist. Hat man die Schlagweite passend gewählt, so schlägt die Galvanometernadel nur bei Kathodenbestrahlung aus. Die Versuche gelangen unter Anwendung eines 1080 gliedrigen Accumulators sowohl in freier Luft als auch im luftverdünnten Raum.

Electrodenflächen geblasen und dadurch Wassercondensation verhütet wurde, trat unter den genannten Umständen die Entladung unter 10 Malen nur viermal ein.

§ 4. Will man Versuche über den Einfluss des Wassers auf die Verzögerung bei kleiner relativer Luftfeuchtigkeit anstellen, so empfiehlt es sich, etwas grössere Schlagweiten zu benutzen. Die folgenden Versuche wurden bei einer Schlagweite von ungefähr 1 mm mit den Eisenkugeln angestellt. Der Barometerstand betrug 770,9 mm, die Lufttemperatur 16,2°, die relative Feuchtigkeit 59 Proc. Es wurde das eine Mal ein durch Schwefelsäurevorlagen getrockneter, das andere Mal ein durch Wasservorlagen befeuchteter Luftstrom gegen die einander zugekehrten Electrodenflächen geblasen. Das statische Entladungspotential ergab sich in beiden Fällen gleich, nämlich gleich 4920 Volt, aber die Verspätung — so nenne ich mit Hrn. Jaumann im Besonderen die nach Secunden oder Minuten zählende Zeit, welche unter Umständen seit dem Anlegen eines langsam erhöhten Potentials bis zum Eintritt der Entladung vergeht — war im trockenen Strom grösser ($2^1/_2{}'$) als im feuchten Strom ($20''$). Bei den Verzögerungsversuchen wurde das Potential 6540 im feuchten Strom zuweilen, im trockenen Strome nie, das Potential 7560 im feuchten Strom immer, im trockenen Strom nie entladen.

Als man aber die Electrode erwärmte, wurde das Potential 7560 weder im trockenen noch im feuchten Strom entladen.

Als die Electroden kalt waren, wurde bei feuchtem Strom manchmal ein Beschlag auf den Kugeln sichtbar, manchmal nicht; einzelne Tröpfchen konnten auch mit der Lupe nie unterschieden werden.

§ 5. Der Erzeugung kräftiger electrischer Wellen durch einen Hertz'schen Primärleiter wird grosse Verzögerung förderlich sein. Daher wird die Anwendung eines trockenen Luftstromes bei feuchter Luft günstig wirken, bei trockener Luft von geringem Einfluss sein. So mögen sich die wechselnden Angaben über die Wirkung eines Luftstromes erklären.

§ 6. Um die Wirkung anderer Dämpfe auf die Verzögerung zu untersuchen, benutzte ich einen Luftstrom, welcher zuerst durch Schwefelsäurevorlagen getrocknet, alsdann

durch Vorlagen mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten geleitet und zwischen den Kugeln durchgeblasen wurde.

So untersucht setzten die guten Isolatoren Aether und Benzol die Verzögerung nicht herab.

§ 7. Es fragt sich, welche Umstände daran Schuld sind, dass bei den Verzögerungsversuchen mit Potentialen, welche zwischen gewissen Grenzen liegen, die Entladung manchmal eintritt, manchmal nicht. Man könnte zunächst an wechselnde Belichtung denken, bei den Versuchen in freier Luft ferner an Stäubchen oder Fäserchen an den Electroden; auf die Wirkung solcher Fremdkörper deutet der Umstand, dass hier die Verzögerung gewöhnlich erst nach einigen Entladungen eintritt, durch welche die Fäserchen weggebrannt werden mögen. Bei den Versuchen mit dem Apparat Fig. 2 der vorigen Mittheilung, in welchem der geschlossene Versuchsraum von Glaswänden begrenzt ist, könnte der wechselnde electrische Zustand der Glasoberfläche von Einfluss sein. Um derartige Einflüsse abzuhalten, habe ich den Versuch in einem völlig lichtdichten, von metallischen Wänden begrenzten Raum angestellt.

Eine Platinkugel (Messingkugel mit Platinblech überzogen) von 19 mm Durchmesser wurde an einen dicken Messingdraht angeschraubt und dieser isolirt durch eine Messingplatte hindurchgeführt. Letztere war auf den Rand eines kugelförmig gekrümmten, innen vernickelten Gefässes aus Messing von 65 mm Durchmesser abgeschliffen und wurde mittels Fett luftdicht aufgesetzt. Der unten die Platinkugel tragende verticale Messingdraht war im Gefäss bis zur Kugel von einem Glasrohr umgeben. Ein seitliches Ansatzrohr des Gefässes enthielt Phosphorpentoxyd; mittels eines durch einen Metallhahn verschliessbaren Messingrohres konnte das Gefäss mit der Luftpumpe verbunden werden. Die Platinkugel wurde geladen, das Gefäss zur Erde abgeleitet. Der kürzeste (verticale) Abstand der beiden leitenden Flächen betrug 15 mm.

Die mit diesem Apparat bei einem Druck von 34 mm Quecksilber angestellten Verzögerungsversuche verliefen vielleicht etwas regelmässiger als die früheren, glichen ihnen aber der Hauptsache nach insofern, als es auch hier Potentiale gab

(7000—8500), bei welchen die Entladung manchmal eintrat, manchmal nicht.

Bei der getroffenen Anordnung scheint nur die Annahme übrig zu bleiben, dass vorausgegangene Entladungen die Versuchsbedingungen ändern. Darauf deutet auch der Umstand hin, dass hier, wenn während längerer Zeit keine Entladungen stattgefunden haben, in der Regel grössere Werthe der Verzögerung erhalten werden; weiter der Umstand, dass augenscheinlich vorausgegangene Entladungen bei einem gleich darauf folgenden Verzögerungsversuch auf den Eintritt der Verzögerung ungünstig wirken.

Es entsteht die Frage, ob die Wirkung der vorausgegangenen Entladungen die Electrodenoberfläche oder das Gas betreffen. Die Versuche des § 3 sprechen für die erste Alternative; auch habe ich bei Versuchen mit einem complicirter gebauten Apparat einen Einfluss auf das Gas nicht bemerken können.

§ 8. Am meisten scheint hinsichtlich der Verzögerung die Frage zu interessiren, was in der Verzögerungsperiode vor sich geht. Nun weiss man einerseits, dass Strahlen geeigneter Wellenlänge auf die Kathode fallend die Verzögerung verringern bezw. beseitigen, andererseits, dass unter diesen Umständen eine lichtlose Entladung negativer Electricität in die Luft hinein stattfindet. Man wird hierdurch auf die Vermuthung geführt, dass auch bei unbelichteter Electrode eine ähnliche lichtlose Entladung die Funkenentladung einleitet, oder dass der Vorgang, welcher in der Verzögerungsperiode stattfindet, eine schwache derartige Entladung ist.

Freilich konnte ich in der Verspätungsperiode bei dauernd angelegtem Potential am Electroskop keine Entladung wahrnehmen. Auch Hr. Jaumann[1]) bemerkte in dieser Periode nicht die geringste Zuckung an seinem Electroskop und schloss daraus, dass während der Verspätung ein Vorprocess der Entladung verläuft, welcher selbst keine Entladung ist.

Ich glaube nun gleichwohl einen Beweis für die Existenz eines electrischen Stromes während der Verspätungsperiode

1) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. p. 673. 1895.

gefunden zu haben, und zwar in der Wirkung des Magnetfeldes auf die Funkenentladung.

In einem geschlossenen Apparat, in welchem der Luftdruck auf 0,02 mm bis 0,08 mm erniedrigt ist, lasse man den Strom eines Hochspannungsaccumulators oder einer Electrisirmaschine zwischen zwei Electroden übergehen. Bringt man einen solchen Apparat in ein Magnetfeld, so werden erstens die Strombahnen abgelenkt, was an einem gläsernen Apparat im Dunkeln leicht beobachtet wird. Zweitens ändert sich dabei die Potentialdifferenz der Electroden, und zwar steigt oder sinkt sie je nach der Orientirung des Magnetfeldes gegen die Strombahn. Der Umstand, dass die zweite wie die erste Wirkung von der Orientirung des Magnetfeldes gegen die Strombahn abhängt, zeigt, dass die zweite Wirkung eine Folge der ersten ist, also auf die ponderomotorische Wirkung des Magnetfeldes auf den gasförmigen Stromträger zurückzuführen ist.[1])

Je nachdem nun der Strom durch das Magnetfeld gehemmt oder befördert wird, findet man die Verzögerung bei der Funkenentladung vergrössert oder verkleinert. Daraus schliesse ich, dass in der Verzögerungsperiode ein electrischer Strom stattfindet, wenn auch ein so schwacher, dass er bis jetzt auf andere Art nicht nachzuweisen war.

Das Gesagte möge durch einige Beispiele belegt werden.

§ 9. Der mit Platinkugeln versehene Apparat, Fig. 2 meiner vorigen Mittheilung, wurde, indem die Verbindungslinie der 8,23 mm von einander entfernten Electroden vertical stand, zwischen die Pole eines mit 10 Amp. betriebenen Ruhmkorff'schen Electromagneten gebracht. Die Kraftlinien desselben liefen horizontal, standen also senkrecht zur Verbindungslinie der Electroden. Das seitliche Rohr R enthielt Phosphorpentoxyd. Der an einem MacLeod'schen Manometer gemessene Druck betrug 0,0356 mm.

Die Electrode 1 wurde mit der negativen Electrode einer constant arbeitenden kleinen Wimshurst'schen Electrisirmaschine verbunden, die andere Electrode der Maschine, sowie

1) Vgl. darüber J. J. Thomson, Recent researches in electricity and magnetism. p. 105 u. 131. 1893.

die Electrode 2 des Apparates waren zur Erde abgeleitet. Wurde das Magnetfeld erregt, so stieg durch die Ablenkung der Strombahn die Potentialdifferenz der Electroden von 2400 auf ungefähr 10 000 Volt. Die in Folge hiervon auftretenden schwach absorbirbaren Kathodenstrahlen erzeugten da, wo die durch die Kathode gehenden magnetischen Kraftlinien die Glaswand trafen, zwei hell fluorescirende grüne Flecken auf dem Glase.

Es wurde nun die Electrode 1 mit der negativ geladenen Collectorplatte eines Luftcondensators dauernd verbunden; durch Entfernung der Condensatorplatte von der Collectorplatte konnte das Potential auf dieser langsam erhöht werden. Das Zimmer war verdunkelt, nur das Electrometer war durch eine Glühlampe beleuchtet, deren Strahlen indessen den Apparat nicht beeinflussten; denn die Erscheinungen blieben dieselben, wenn die Glühlampe nur jedesmal zur Beobachtung des Electrometers angezündet wurde.

Bei einem Luftdruck von 0,0313 mm Quecksilber ergab die Beobachtung folgendes:

1. War das magnetische Feld nicht erregt, so trat die Funkenentladung ein, wenn das negative Potential der Electrode 1 auf 3960 Volt gebracht wurde, theils mit, theils ohne Verspätung. Ueber 4800 Volt konnte das Potential von 1 überhaupt nicht, ohne dass die Funkenentladung eintrat, gesteigert werden.

2. Wurde das Magnetfeld erregt, so konnte, ohne dass die Entladung eintrat, das Potential auf 10 800 Volt erhöht werden. Die Entladung trat mit Verspätung ein und diese war um so grösser, je kleiner das an 1 angelegte Potential. Sie betrug bei den Potentialen

10 200	9600	8400	7200	6000
30″	1′	1′ 30″	2′ 40″	3′

3. Wenn, indem diese Potentiale angelegt waren, in der Verspätungsperiode der Strom des Electromagneten geöffnet wurde, so trat die Funkenentladung sofort ein.

4. Während der Verspätungsperiode im Magnetfeld zeigte das Electrometer nicht die kleinen stossweisen Rückgänge, welche erfolgen, wenn die Electrometernadel mit einer etwas

stumpfen Spitze verbunden ist; überhaupt wurden keine grösseren als kleinen Isolationsfehlern entsprechende Verluste bemerkt. Auch wurde in dieser Periode im völlig verdunkelten Zimmer durchaus keine Lichterscheinung an oder zwischen den Electroden bemerkt; plötzlich nach Ablauf der Verspätung erfolgte die im Dunkeln hell glänzende Funkenentladung, welche den Condensator fast vollständig entlud.

5. Die im völlig verdunkelten Zimmer gemachten Verzögerungsversuche verliefen so, wie es nach dem Gesagten zu erwarten war. Ohne Magnetfeld trat schon bei einem angelegten Potential von 6120 Volt die Funkenentladung immer ein, im Magnetfeld wurden die Potentiale 6120, 8280, 9480 niemals entladen.

Wäre der Vorgang in der Verzögerungsperiode kein electrischer Strom, so wäre die vom Magnetfeld zu erwartende Wirkung nicht der unter 2., 4., 5. geschilderte Einfluss auf die Grösse der Verzögerung, sondern lediglich eine Schwächung der Funkenentladung nach Einsetzen derselben, also eine unvollständige Funkenentladung. Die geschilderte Wirkung des Magnetfeldes auf die Verzögerung scheint mir daher die Existenz eines sehr schwachen, durch das benutzte Electrometer nicht nachweisbaren electrischen Stromes in der Verzögerungsperiode zu beweisen, welcher der eigentlichen, leuchtenden Funkenentladung vorausgeht und sie einleitet.[1])

§ 10. Aehnliche Resultate erhielt ich, als die Electrode 2 zurückgezogen wurde, sodass sie ganz aus dem Magnetfelde herauskam und ihre Entfernung von der Electrode 1 auf 36 mm stieg. Wenn in dem einen oder anderen Fall die Electrode 2 positiv geladen, 1 zur Erde abgeleitet wurde, so war die Wirkung des Magnetfeldes viel schwächer und ein Einfluss desselben auf die Verzögerung nicht nachweisbar. Wurde endlich 1 positiv geladen, so waren die mit dem hier benutzten Apparat erhaltenen Ergebnisse nicht deutlich genug, um beschrieben zu werden. Vgl. indessen § 13.

§ 11. Versuche nach Art der § 9 mitgetheilten wurden bei verschiedenen Drucken zwischen 0,024 mm und 0,082 mm Quecksilber angestellt; bei höheren Drucken war die Wirkung des Magnetfeldes zu schwach.

1) Vgl. ähnliche Betrachtungen bei J. J. Thomson, l. c. p. 105.

Die folgenden Angaben beziehen sich alle auf den Fall, dass die im Magnetfeld befindliche Kathode 1 geladen, 2 zur Erde abgeleitet ist.

Ein dauernd angelegtes, langsam erhöhtes Potential konnte im Dunkeln

bei den Drucken	0,0818 mm	0,0501	0,0299	0,0239
ohne Magnetfeld auf	1200	2400	4800	7200
im Magnetfeld „	2400	4800	10800	12000 und mehr

gesteigert werden, ohne dass die Funkenentladung erfolgte.

Bei den Verzögerungsversuchen wurden

bei den Drucken	0,0818	0,0501	0,0299	0,0239
ohne Magnetfeld	1800 Volt zuweilen	3600 immer	7200 immer	9600 immer
im Magnetfeld	1800 nie	7200 nie	10800 nie	12000 nie

entladen. Bei dem Druck 0,0501 wurden auffallender Weise Potentiale höher als 7200 ohne Feld zuweilen nicht entladen.

§ 12. Auch wenn die geladene Kathode mit Bogenlicht bestrahlt wird, zeigt sich der hemmende Einfluss des magnetischen Feldes auf die Funkenentladung. So konnte bei einem Druck von 0,0239 mm im Bogenlicht ein dauernd angelegtes Potential ohne Feld nicht über 7200, im Feld auf 12000 Volt gesteigert werden, ohne dass die Funkenentladung eintrat. Bei einem Drucke von 0,0501 mm wurden bei dem Verzögerungsversuch im Bogenlicht ohne Feld Potentiale grösser als 2400 immer, im Feld Potentiale gleich oder kleiner als 7200 nie entladen.

Man weiss, dass von der bestrahlten Kathode ein photoelectrischer Strom ausgeht und dass dieser nach den Versuchen von Elster und Geitel[1]) durch eine senkrecht zur Stromrichtung wirkende magnetische Kraft gehemmt werden kann. In diesem Falle also ist die Existenz des vom Magnetfeld beeinflussten Stromes in der Verzögerungsperiode von vornherein bekannt, während in den Fällen der §§ 9 bis 11 die Wirkung des Magnetfeldes bisher das einzige Mittel war,

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **41**. p. 166. 1890; **46**. p. 285. 1892.

um den der Funkenentladung im Dunkeln vorausgehenden Strom nachzuweisen.

§ 13. In dem metallischen Apparate des § 7 wirkte das Magnetfeld schwach fördernd auf die Entladung, wenn die Kugel *e* negativ geladen, das Gehäuse zur Erde abgeleitet war; z. B. wurde bei einem Drucke von 0,0209 mm bei dem Versuche mit der Maschine durch das Feld die Potentialdifferenz der Electroden ein wenig, nämlich von 5400 auf 4800, erniedrigt; entsprechend war bei den Verzögerungsversuchen kaum eine Wirkung des Feldes zu bemerken. War aber die Kugel *e* positiv geladen, so wirkte das Feld stark fördernd auf die Entladung ein; bei einem Drucke von 0,0171 mm wurde bei dem Versuche mit der Maschine die Potentialdifferenz der Electroden durch das Feld von 5400 auf 3000 erniedrigt. Entsprechend konnte ein dauernd angelegtes, langsam erhöhtes Potential ohne Feld auf 3960, mit Feld nur auf 1560 gesteigert werden. Wurden bei dem Verzögerungsversuche die Potentiale 9600 oder 10 800 je fünfmal angelegt, so trat die Entladung ohne Feld einmal, im Feld viermal ein.

Nach weiterer Erniedrigung des Druckes wurden die Resultate noch deutlicher. Bei einem Drucke von 0,0136 mm konnte bei positiv geladener Kugel das Potential ohne Feld auf über 12 000, mit Feld nur auf 2400 gebracht werden. Bei den Verzögerungsversuchen wurde das Potential 10 800 ohne Feld nie, im Feld immer entladen. Wurden Potentiale zwischen 3000 und 10 800 ohne Feld dauernd angelegt, so trat bei Erregung des Feldes die Entladung sofort ein.

War hingegen die Kugel negativ geladen, so konnte ohne und mit Feld das Potential über 12 000 Volt gesteigert werden, und die Erregung des Feldes führte die Entladung nicht herbei.

§ 14. Auf Grund des Vorstehenden komme ich zu folgendem Schluss. Bei der Funkenentladung durch die Luft verwandelt sich die Luft aus einem sehr guten Isolator in einen verhältnissmässig guten Leiter, und zwar bildet sich zunächst, in der Verzögerungsperiode, unter der Einwirkung der electrischen Kraft ein sehr schwacher, lichtloser electrischer Strom von wachsender Stärke, welcher schliesslich nach Ablauf der Verzögerungsperiode in die eigentliche, leuchtende Funkenentladung übergeht. Die Verzögerungsperiode kann je

nach dem Zustande der Electroden, je nachdem sie feucht oder trocken sind, je nachdem sie bestrahlt werden oder nicht, kürzere oder längere Zeit in Anspruch nehmen.

Für kleinere Drucke scheint mir diese Anschauung durch die Versuche über die Wirkung des Magnetfeldes auf die Verzögerung erwiesen zu sein. Für höhere Drucke versagte diese Beweismethode, da hier die Wirkung des Magnetfeldes zu schwach wurde.

Hrn. Dr. Kaufmann bin ich für die bei den Versuchen geleistete Hülfe zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 7. März 1897.)

2. *Zu den Bemerkungen von Hrn. R. Swyngedauw über electrische Entladung;* *von G. Jaumann.*

Herr R. Swyngedauw hat seit dem Erscheinen meiner letzten Arbeit[1]) über electrische Entladung in zahlreichen Abhandlungen gegen mein Entladungsgesetz Stellung genommen. Ich habe bis jetzt gezögert, hierauf einzugehen, weil ich hoffte, dass Hr. Swyngedauw bei längerer Beschäftigung mit dem Gegenstande selbst zu meinen Anschauungen sich bekehren würde, was aber nicht geschehen ist. Ich muss mir deshalb nun gestatten, an einige meiner älteren Experimente zu erinnern und im Anschluss hieran die Grundlagen der abweichenden Meinung von Hrn. Swyngedauw zu besprechen.

1. *Verzweigungsexperiment des Verfassers.* Ich habe 1888[2]) folgendes Experiment beschrieben: Man verzweigt die Entladung einer Influenzmaschine J (Fig. 1) unter Vorschaltung der 1 mm langen Fünkchen f_1 und f_2 in zwei Entladungsstrecken $e_1 E_1$ und $e_2 E_2$, welche sich durch die *Form ihrer Electroden* voneinander unterscheiden und zwar weitaus am besten so, dass die Electroden e_1 und e_2 denselben *kleinen* Krümmungsradius (von 5 mm bis 0,5 mm), die Electroden E_1 und E_2 denselben *grossen* Krümmungsradius (über 15 mm) haben, die beiden Entladungsstrecken also centrisch symmetrisch angeordnet sind. Beide Entladungsstrecken haben ungefähr 1 cm Länge, welche so abgeglichen wird, dass die Entladung zunächst gleich leicht in beiden Strecken übergeht.

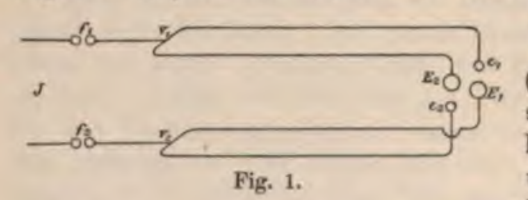


Fig. 1.

1) Jaumann, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **104.** Januar 1895; Wied. Ann. **55.** p. 656. 1895.

2) Jaumann, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **97.** p. 788. 1885.

Legt man nun die innere Belegung eines kleinen Leydener Fläschens (von 30 cm Capacität), dessen äussere Belegung abgeleitet ist an *irgend einen Punkt* des verzweigten Zuleitungsdrahtes

$$f_1 v_1 \begin{cases} e_1 \\ E_2 \end{cases},$$

so geht sogleich die Entladung *ausschliesslich in der Entladungsstrecke* $e_2 E_2$ über. Kein einziger Funke oder kein Büschel ist in der Strecke $e_1 E_1$ zu bemerken.

Legt man das Leydener Fläschchen an *irgend einen* Punkt der Zuleitung

$$f_2 v_2 \begin{cases} e_2 \\ E_1 \end{cases}$$

an, so geht die Entladung ebenso ausschliesslich in der Strecke $e_1 E_1$ über.

Das Anlegen der Hand statt des Leydener Fläschchens hat ganz ähnliche, aber stärkere Wirkung.

Die Form der Zuleitungen

$$f_1 v_1 \begin{cases} e_1 \\ E_2 \end{cases} \quad \text{und} \quad f_2 v_2 \begin{cases} e_2 \\ E_1 \end{cases}$$

ist, soweit ich sehen konnte, ganz ohne Einfluss. Dieselben können kurz oder viele Meter lang sein, sie brauchen nicht gleich lang zu sein. Das Experiment gelingt im verfinsterten Zimmer. Beide Funkenstrecken wurden vor jeder zufälligen Bestrahlung durch ultraviolettes Licht und vor gegenseitiger Bestrahlung durch Schirme geschützt.

Erstes Nebenexperiment. Wenn man die Strecke $e_1 E_2$ durch ultraviolettes Licht *mässig* beleuchtet, so bevorzugt die Entladung diese Strecke. Berührt man aber jetzt den Zuleitungsdraht

$$f_1 v_1 \begin{cases} e_1 \\ E_2 \end{cases}$$

mit der Hand, so springt die Entladung auf die Strecke $e_2 E_1$ über und bleibt in derselben, solange man den Zuleitungsdraht berührt, obwohl $e_2 E_1$ nicht von ultraviolettem Licht bestrahlt ist. Die Wirkung des Auflegens der Hand (der Herabsetzung der Amplitude der zu den Funkenstrecken gelangenden von der Influenzmaschine ausgehenden Drahtwellen) ist also viel stärker als die Wirkung des ultravioletten Lichtes.

Zweites Nebenexperiment. Man wähle den Krümmungsradius der Electroden e_1 und e_2 so klein, dass nicht Funken, sondern *Büschel oder Glimmlicht* in den Entladungsstrecken auftritt. Dann nähere man die Electroden der Strecke $e_1 E_2$ um *ein geringes*, so dass das Büschel eben ausschliesslich auf der Electrode e_1 sitzt, die Strecke $e_2 E_1$ jedoch eben völlig entladungsfrei ist. Nun berühre man den Zuleitungsdraht

$$f_1 v_1 \begin{cases} e_1 \\ E_2 \end{cases}$$

mit dem Leydener Fläschchen. Sogleich springt das Büschel auf die Electrode e_2 über, die Strecke $e_1 E_2$ ist völlig entladungsfrei, solange das Leydener Fläschchen angelegt bleibt. Hieraus folgt, dass die Wirkung des angelegten Leydener Fläschchens stärker ist, als der Einfluss der Erwärmung und Erleuchtung der Strecke $e_1 E_2$ durch das ursprünglich in dieser Strecke vorhandene Büschel.

Das erst angeführte Experiment bei Ausschluss alles ultravioletten Lichtes beweist, dass die *Entladung durch die statischen Eigenschaften der Endladungsstrecke nicht ausreichend bestimmt ist.* Selbst angenommen, aber nicht zugegeben, dass durch das Anlegen des Leydener Fläschchens eine geringe Verschiedenheit der Potentialdifferenz der beiden Entladungsstrecken bewirkt werden könnte, könnte doch diese Verschiedenheit die Ursache des Ausfalles des Experimentes nicht sein, denn man kann das Leydener Fläschchen mit *gleichem Erfolg* unmittelbar vor e_1 als unmittelbar vor E_2 anlegen.

2. *Die erste Mittheilung von Hrn. Swyngedauw.* Obgleich ich dieses Verzweigungsexperiment[1]) schon 1888 als eines der entscheidenden Experimente bezeichnet habe, ist es Hrn. Swyngedauw entgangen. Er ist jedoch selbstständig daran gegangen, ein ähnliches Verzweigungsexperiment zur Prüfung meines Entladungsgesetzes anzustellen und beschreibt den ungünstigen Ausfall desselben.[2])

Er giebt den Electroden e_1 und E_1 *gleichen* kleinen Krümmungsradius und den Electroden e_2 und E_2 *gleichen* grossen

1) Jaumann, l. c. p. 789.
2) Swyngedauw, Compt. rend. 8 juillet 1895.

Krümmungsradius. Die centrische Symmetrie meiner Aufstellung geht damit verloren und es ist leicht begreiflich, dass dies den Ausfall des Experimentes stark schädigt. Einen Versuch mit einer besseren Anordnung der Electroden hat er nicht gemacht, nichtsdestoweniger spricht er den Satz aus: Wenn zwei Entladungsstrecken gleiches Entladungspotential bei statischer Ladung haben, so haben sie auch gleiches Entladungspotential bei dynamischer Ladung. Dass dieser Satz ganz falsch ist, geht aus meinem 7 Jahre älteren Verzweigungsexperiment hervor.

Hr. Swyngedauw hat den Ladungsmodus nicht so wie ich in der Weise variiren können, dass ein Leydener Fläschchen angelegt oder abgehoben wurde, sondern er hat entweder mit der Influenzmaschine geladen (was er „statische Ladung" nennt) oder mit dem Ruhmkorff (was er „dynamische Ladung" nennt). Die Wahl dieser Namen ist nicht passend und kann über die Bedeutung der von ihm ausgesprochenen Sätze irreführen.

3. *Excitation der Entladung durch stehende electrische Oscillationen.* Ich habe[1]) angegeben, dass Schwingungen der electrischen Kraft in der Electrodennormale, wenn sie ihre specifische Wirkung auf die Entladung in merklichem Maasse ausüben sollen, eine desto grössere Amplitude A ($c^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}$ electrostat. Maass) haben müssen, je kleiner ihre Schwingungszahl N (sec^{-1}) ist. Das Product AN muss für hinreichend wirksame Schwingungen ungefähr den Werth

$$AN = 10^{10} (c^{-1/2} g^{1/2} s^{-2} \text{ electrostat. Maass})$$

haben. Diese quantitative Angabe ist *der Grössenordnung nach* zutreffend für einen ausserordentlich grossen Bereich von Schwingungszahlen, von $N = 10^8$ bis $N = 10^{15}$ (vgl. die Tabelle l. c.), welcher Bereich sich *vielleicht* noch vergrössern lässt durch Zuziehung der entladenden Wirkungen der Röntgenstrahlen, für welche A vielleicht ungemein klein, N vielleicht ungemein gross ist.

Die langsamsten electrischen Schwingungen, welche wir kennen, sind die stehenden Grundschwingungen des Ruhmkorff und der Leydener Flaschen. Die excitirende Wirkung

1) Jaumann, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **104.** p. 10. 1895; Wied. Ann. **55.** p. 659. 1895.

dieser extrem langsamen Schwingungen ist also, soweit sie beobachtbar sein kann, von Interesse.

Die *Grund*schwingung einer Ruhmkorffspule freilich hat *nicht den mindesten merklichen excitirenden Einfluss* auf die Entladung. Denn wenn auch die Amplitude der Kraftschwingung in der Funkenstrecke, welche sie bewirkt, eine sehr grosse sein kann ($A = 10^2$), so ist doch ihre Schwingungszahl so ungemein klein ($N < 10^5$), dass das Product $A\,N$ stets viel kleiner als 10^{10} ist und man keinen excitirenden Einfluss dieser Grundschwingung auf die Entladung erwarten darf.

Das Gleiche gilt von der Grundschwingung zwischen den Belegungen einer Leydener Flasche. Hier liegen aber doch die Verhältnisse günstiger. Zunächst kann man die zu excitirende Funkenstrecke in den Schliessungskreis der Flasche schalten. Dann ist dieser vor Eintritt des Funkens unterbrochen und es kommt nicht die Oscillation zwischen beiden Belegungen der Flasche in Betracht, sondern die *viel* kürzere zwischen je einer Funkenelectrode und der mit ihr verbundenen Belegung. Man kann so leicht die Schwingungszahlen $N = 10^8$ bis 10^9 erreichen, wenn man die Verbindungsdrähte *recht kurz* macht. Da A leicht auf den Werth 10 gebracht werden kann, also $A\,N = 10^9$ bis 10^{10} gemacht werden kann, so kann man deutliche excitirende Wirkungen dieser stehenden Oscillationen noch eben erreichen.

Freilich darf die untersuchte Funkenstrecke nicht etwa mit der Influenzmaschine geladen werden. Diese liefert nämlich keineswegs einen ruhigen Strom, sondern *heftige* Wellen in den Zuleitungsdrähten (für welche $N > 10^9$, $A > 10$ sein kann). Die unbeabsichtigte excitirende Wirkung dieser Wellen würde den gesuchten geringen Einfluss der stehenden Oscillation ganz verdecken. Man muss die Funkenstrecke in *wirklich statischer* Weise laden. Die Mittel hierzu habe ich angegeben.[1]) Den günstigen Ausfall der Versuche, die Entladung durch stehende Oscillationen eines Condensators zu excitiren, habe ich[2]) mitgetheilt. Da es nur knapp möglich ist, dabei das

1) Jaumann, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **104.** p. 12. 1895; Wied. Ann. **55.** p. 660. § 7. 1895.

2) Jaumann, l. c. § 30.

Product AN grösser als $5 . 10^9$ zu erhalten, ist die excitirende Wirkung eine schwache und deshalb tritt die Excitation oft mit einer Verspätung von 0,1 bis 5 sec ein. (Vgl. das l. c. über *Verspätung der Excitation* mitgetheilte.)

Viel leichter ist es, mit der gleichen Aufstellung den excitirenden Einfluss Hertz'scher Strahlen nachzuweisen.[1]) Die Verspätung der Excitation beträgt hierbei nur 0,2 sec, sodass man über den causalen Zusammenhang der Excitation und des auftretenden Funkens nie im Zweifel ist. Freilich ist die Schwingungszahl der angewandten Hertz'schen Strahlen schon ziemlich gross (über 10^{10}).

Einfachere Form des Experimentes. Die einfachste Form, unter welcher man den excitirenden Einfluss stehender Oscillationen nachweisen kann, habe ich 1894 der physikalischen Section der Naturforscher-Versammlung mitgetheilt, aber bisher nirgends publicirt. Man verwendet eine gewöhnliche *grosse* Leydener Flasche mit beiderseits von der Erde isolirten Belegungen und verbindet mit denselben die Electroden der Funkenstrecke durch kurze Drähte und unter Vermeidung von Contactfehlern. Man entfernt die Funkenelectroden zunächst voneinander, ladet die Flasche, nähert dann die Electroden soweit, dass eben noch kein Funke springt und berührt nun eine der Belegungen der Flasche mit der Hand. Hierdurch wird die Entladung ausgelöst. Es wurde darauf gesehen, dass der kleine Funke, welcher hierbei in die Hand springt, die Electroden nicht beleuchtet.

4. *Die zweite Mittheilung von Hrn. Swyngedauw.* Hr. Swyngedauw, welchem der § 30 meiner letzten Abhandlung entgangen ist, hat selbständig das gleiche Experiment erdacht. Er wollte mit im Princip derselben Aufstellung die excitirende Wirkung stehender Oscillationen prüfen und hatte abermals ungünstigen Erfolg.[2])

Die Ursache davon ist, dass er die *quantitativen Bedingungen* des Experimentes nicht einmal der Grössenordnung nach erfüllt hat.

Er hat die Belegungen zweier Condensatoren C_1 C_2 und

1) l. c. § 30.

2) Swyngedauw, Compt. rend. **121**. p. 118. 1895.

$\gamma_1 \gamma_2$ durch *mehrere Meter lange in Spiralen aufgerollte* Drähte[1]) verbunden, erzielte also keine grössere als die Schwingungszahl $N = 5 . 10^7 \sec^{-1}$. Die Amplitude A konnte bestenfalls $= 1 (c^{-1/2} g^{1/2} s^{-1})$ sein. Ausserdem aber schaltete er die Electroden $J_1 J_2$ der Funkenstrecke inmitten der Verbindungsdrähte $C_1 \gamma_1$ bez. $C_2 \gamma_2$ ein. Dort ist die Amplitude der Oscillation noch viel kleiner als an den Enden der Drähte.

Das Product AN der Oscillationen, welche Hr. Swyngedauw anwandte, war also *mindestens 10³mal* kleiner, als es nach meinen Angaben sein soll. Kein Wunder, dass er keine Wirkung dieser Oscillationen bemerken konnte.

Unrichtig war ferner die Art, wie er die Influenzmaschine zur Ladung verwendet. Vgl. die diesbezüglichen Angaben weiter oben.

5. *Die positiven Bemerkungen von Hrn. Swyngedauw.*[2]) Es ist allen Beobachtern seit Hertz bekannt, dass *die Ruhmkorffentladung empfindlicher gegen das ultraviolette Licht ist als die Influenzmaschinenentladung* und andere langdauernde Ladungen. Ich selbst führe dies als etwas Bekanntes vor Hrn. Swyngedauw an.[3]) Dieser glaubt hieraus folgenden Satz entnehmen zu können: *Die Herabsetzung des Funkenpotentials durch ultraviolettes Licht ist eine wachsende Funktion der Geschwindigkeit der Potentialänderungen.*[4])

Diesen Satz hält Hr. Swyngedauw für geeignet, die Stelle meines Entladungsgesetzes zu vertreten. Ich werde sogleich zeigen, dass die diesem etwas sonderbaren Satze zu Grunde liegende Erscheinung eine (sehr specielle) *Consequenz* meines Entladungsgesetzes ist.

6. *Quantitative Form des Entladungsgesetzes.* Der Entladung geht ein Vorprocess voraus, dessen Dauer T eine völlig gesetzmässige ist.[5]) Dieser Vorprocess ist selbst *keine Ent-*

---

1) Swyngedauw, Thèses prés. à la faculté des Sc. de Paris 1897. p. 31.

2) Swyngedauw, Compt. rend. **122.** p. 1032. 1896.

3) Jaumann, Wien. Akad. **104.** p. 32. 1895; Wied. Ann. **55.** p. 679. 1895.

4) Swyngedauw, l. c. p. 1.

5) Wied. Ann. **55.** p. 678. 1895.

ladung, die Beweise hierfür sind l. c. gegeben worden.[1]) Der Vorprocess ist jedoch ein *electromagnetische Vorgang*, denn seine Dauer T wird nach Warburg[2]) durch eine magnetische Kraft stark verändert.

Die zur Entladung nöthige Potentialdifferenz V ist nicht, wie man dies früher glaubte, durch die statischen Eigenschaften des Funkenfeldes (Distanz und Form der Electroden, Natur des Dielectricums) bestimmt, sondern abhängig von zwei *zeitlichen Entladungsbedingungen*, nämlich der Dauer T des Vor-

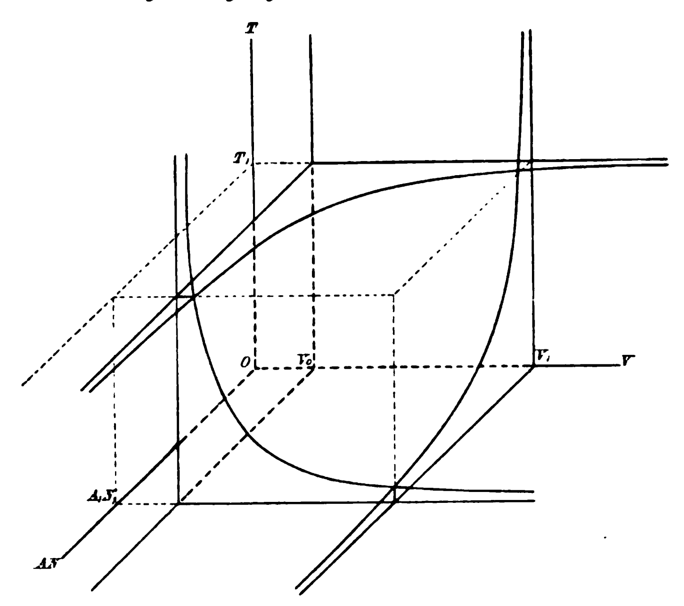


Fig. 2.

processes und der Geschwindigkeit $A \cdot N$ der Kraftschwingungen. Hierin bedeutet der Factor A die Amplitude der Schwingung der electrischen Kraft in unmittelbarer Nähe und in der Normalrichtung einer Electrode, N die Schwingungszahl derselben.

Da aber die Potentialdifferenz V doch nicht die *Ursache* der Entladung ist, sondern der Vorprocess diese Ursache ist,

1) Ebenda §§ 22 und 23 (p. 672 ff.). Beachte besonders p. 674, Zeile 5 ff.

2) E. Warburg, Berl. Akad. 1897.

so ist es besser, das Entladungsgesetz in der Form auszusprechen: Die Dauer T des Vorprocesses ist eine abnehmende Function der gegebenen Potentialdifferenz V des Feldes und der Geschwindigkeit AN der vorhandenen Kraftschwingungen (ausserdem natürlich eine Function von Form und Distanz der Electroden und der Natur des Dielectricums).

Fig. 2 stellt die Form dieser Abhängigkeit dar. Die drei Coordinaten entsprechen den Werthen T, V und $A.N$. Von der Fläche, welche den Zusammenhang zwischen diesen drei Grössen im Entladungsaugenblicke darstellt, sind drei Schnitte mit beliebigen, den drei Coordinatenebenen parallelen Ebenen

$$T = T_1, \quad V = V_1, \quad A.N = A_1.N_1$$

dargestellt. Alle diese Schnitte und alle ihnen parallelen haben zwei den Coordinatenaxen parallele Asymptoten. Sämmtliche Asymptoten liegen in den drei Ebenen: $V = V_0$, $T = 0$, $A.N = 0$.

V_0 ist nahezu jene Potentialdifferenz, welche man als *normales Entladungspotential* bezeichnet. Es tritt auf für $AN = \infty$ oder für $T = \infty$. Eines von beiden ist bei allen gebräuchlichen Arten, die Electroden zu laden, *nahezu* erfüllt.[1])

Die drei Schnitte $T = T_1$, $V = V_1$ und $AN = A_1 N_1$ stellen folgende drei Erscheinungen dar:

1. Der Schnitt $AN = A_1 N_1$ stellt die *Verspätung der Entladung* dar, welche zwar lange bekannt ist, welche man aber nicht für eine regelmässige Beziehung zwischen V und T ansah, die sie doch ist. Die Form dieser Schnittcurve habe ich[2]) angegeben. Ihre Gleichung ist *ungefähr* die folgende:

$$(V^2 - V_0^2) = \text{const}.\, T^{-1/2}.$$

2. Der Schnitt $T = T_1$ stellt die *Excitation der Entladung* durch Kraftschwingungen dar. Die Form dieser Schnittcurve habe ich[3]) angegeben.

3. Der Schnitt $V = V_1$ stellt die *Verspätung der Excitation* dar, welche ich für die Excitation der Entladung durch stehende Oscillationen und durch Hertz'sche Strahlen nachgewiesen

1) Vgl. hierüber Wied. Ann. **55**. p. 660. 1895.

2) G. Jaumann, l. c. p. 678.

3) Wied. Ann. **55**. p. 660. (Fig. 1.) 1895.

habe[1]) und welche Hr. E. Warburg[2]) für die Excitation durch Licht nachgewiesen hat.

Ausser diesen drei Haupterscheinungen sind von Interesse die durch die Variation dieser Schnittcurven in den zu ihren Ebenen senkrechten Richtungen dargestellten Erscheinungen.

Man erkennt aus Fig. 2 ohne weiteres, dass sich jede dieser Schnittcurven desto mehr *an ihre Asymptoten anschmiegt*, je grösser die Coordinate ihrer Ebene wird. *Das stärkere Anschmiegen einer dieser Curven an ihre Asymptoten bedeutet, dass die Erscheinung, welche durch diese Curve dargestellt ist, schwerer beobachtbar* wird. Dies ist, wie ich glaube, ohne nähere Auseinandersetzung verständlich.

1. Aus der Variation des Schnittes $AN = A_1 N_1$ bei Aenderung von $A_1 N_1$ erkennt man, dass die *Verspätung der Entladung desto deutlicher* zu erhalten ist, je kleiner die vorhandenen Kraftschwingungen $A_1 N_1$ sind. Davon habe ich in meiner mehrfach citirten Arbeit[3]) ausgiebigen Gebrauch gemacht.

2. Aus der Variation des Schnittes $V = V_1$ bei Aenderung von V_1 erkennt man, dass die *Verspätung der Excitation desto deutlicher* zu erhalten ist, je weniger die gegebene Potentialdifferenz V_1 der Electroden das *Minimalpotential* V_0 übersteigt Hiervon habe ich ebenfalls Gebrauch gemacht.[4])

3. Aus der Variation des Schnittes $T = T_1$ bei Aenderung von T_1 erkennt man, dass die *Excitation der Entladung durch Kraftschwingungen desto deutlicher* zu erhalten ist, *je kürzer die gegebene Ladungsdauer* T_1 ist. Die Ruhmkorffentladung ist also deshalb empfindlicher für Kraftschwingungen (für ultraviolettes Licht und auch für Hertz'sche Strahlen)[5]), weil für dieselbe T ganz ungemein klein ist, d. h. weil der Ruhm-

---

1) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. p. 681. § 31.
2) E. Warburg, Berl. Akad. 12. p. 226. 1896.
3) G. Jaumann, Wied. Ann. 55. p. 656. 1859.
4) G. Jaumann, l. c. p. 682 Zeile 1 ff.
5) Wanka, Mittheilungen der deutsch. math. Ges. in Prag, 1892

korff die Electroden nur kurze Zeit geladen hält.[1]) Hiermit ist die von Hrn. Swyngedauw in den Vordergrund geschobene Erscheinung (vgl. oben Abschnitt 5) als eine (sehr specielle) Folgerung aus meinem Entladungsgesetze abgeleitet.

Anmerkung bei der Correctur: Mit obigen Ausführungen halte ich auch die vor Kurzem von Hrn. A. Heydweiller[2]) erhobenen Einwürfe für erledigt.

Prag, Physik.-chem. Inst. d. deutsch. Univ., 3. Juli 1897.

1) Uebrigens dürfte auch für die höheren Schwingungen des Ruhmkorff; und für die zufälligen in ihm auftretenden Drahtwellen das Product $A.N$ kleiner sein als für die Schwingungen und Wellen der Influenzmaschine, sodass vielleicht auch deshalb die Wirkung einer hinzugefügten Schwingung $\Delta A N$ (Bestrahlung durch Licht) bei der Ruhmkorffladung deutlicher ist.

2) A. Heydweiller, Wied. Ann. 61. p. 541. 1897.

(Eingegangen 10. Juli 1897.)

3. *Ueber das lichtelectrische Verhalten des Flussspaths und des Selens; von G. C. Schmidt.*

Kurze Zeit nachdem Hertz die Thatsache entdeckt hatte, dass ultraviolettes Licht das Funkenpotential erniedrigt, gelang es E. Wiedemann und H. Ebert[1]) nachzuweisen, dass diese Wirkung des Lichtes sich auf die Kathode beschränkt. Zur Erklärung dieser letzteren Thatsache hat J. J. Thomson[2]) im Anschluss an gewisse Anschauungen von H. v. Helmholtz die Hypothese aufgestellt, dass die verschiedenen Substanzen die Electricität mit verschiedener Intensität anziehen. „Zieht das Metall die positive Electricität stärker an als das umgebende Dielectricum, so hat das Metall das Bestreben, sich positiv zu laden. Ist jedoch der Leiter umgeben von Luft in ihrem normalen Zustand, so kann sich der Leiter nicht laden, weil keine Electricität entweichen kann. Dies ändert sich jedoch sofort, sobald der Leiter mit ultraviolettem Licht bestrahlt wird; denn dann treten, wie die Versuche von Lenard und Wolf[3]) beweisen, die folgenden Veränderungen ein: 1. Zerstäubung des Leiters, 2. chemische Veränderungen im Gas in der Nähe des Leiters, welche das Gas in einen solchen Zustand versetzen, dass es eine Ladung aufnehmen kann."

Diese Hypothese von J. J. Thomson erklärt, warum gerade die Metalle, welche sich am stärksten positiv laden, also die grösste Verwandtschaft zur positiven Electricität besitzen, die negative Ladung am schnellsten zerstreuen. Bei anderen Leitern, festen und flüssigen Electrolyten liegen noch keine Untersuchungen darüber vor, ob sie sich ebenfalls am Licht positiv laden.

Nun ist schon seit längerer Zeit bekannt, dass manche Körper, so manche Stellen von Flussspath, am Licht negativ

---

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 248. 1888.

2) J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism, p. 64.

3) Lenard u. Wolf, Wied. Ann. **37.** p. 443. 1889.

electrisch werden; dieselben müssen also nach obiger Hypothese eine grössere Anziehung zur negativen Electricität besitzen, als zur positiven, und es wäre daher zu erwarten gewesen, dass unter dem Einfluss des Lichtes eine positive Ladung derselben zerstreut werden würde.

Von Hallwachs[1]), Righi[2]) und vor allem von Branly[3]) liegen einige Beobachtungen vor, welche scheinbar zu Gunsten einer Zerstreuung der positiven Electricität sprechen. Aber durch die sorgfältigen Untersuchungen von Elster und Geitel[4]) ist nachgewiesen worden, dass es sich hier um secundäre Erscheinungen handelt, welche durch die Zerstreuung der negativen Electricität in benachbarten Körpern hervorgerufen werden. Zur endgültigen Entscheidung der Frage können jedoch diese Beobachtungen nicht herangezogen werden, da nur solche Körper untersucht worden sind, die sich am Licht von selbst *positiv* laden.

Ich habe eine Reihe von Versuchen mit *Flussspath*, welcher an manchen Stellen am Licht *negativ* electrisch wird, und mit *Selen*, von dem zu erwarten war, dass es als Metalloid eine grosse Verwandtschaft für negative Electricität besitzen würde, angestellt.

Apparate und Methoden. Zur Prüfung, welche Stellen des Flussspathes sich am Licht negativ laden, habe ich folgendes Verfahren angewendet. Die Krystalle wurden bis auf die zu prüfende Kante oder Ecke in Stanniol eingehüllt und darauf durch öfteres Bestreichen mit der Flamme jede etwa durch Reibung entstandene Electricität entfernt. Darauf wurden dieselben mit einem Kästchen oder Schälchen mit Kupferfeilicht, in welchem sie eingebettet waren, auf einen metallischen, zur Erde abgeleiteten, neben dem Electrometer befindlichen Träger gestellt und dem Drummond'schen Kalklicht, welches durch eine Quarzlinse concentrirt wurde, ausgesetzt.[5])

---

1) Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 303. 1888.

2) Righi, Compt. rend. **106.** p. 1349. 1888; **107.** p. 539. 1888; N. Cim. **25.** p. 15. 1890; **26.** p. 58. 1890.

3) Branly, Compt. rend. **110.** p. 75. 1890; **114.** p. 68. 1892; **116.** p. 741. 1893; Journ. de Phys. **2.** p. 300. 1893.

4) Elster u. Geitel, Wied. Ann. **57.** p. 24. 1896.

5) Das Drummond'sche Kalklicht und nicht eine electrische Bogenlampe wurde benutzt, um jede Spur fremder Electricität fernzuhalten.

Sodann wurde durch eine Hebelvorrichtung das eine abgerundete Ende eines ungefähr 60 mm langen und 0,7 mm dicken Platindrahtes, welcher durch einen mit Siegellack überzogenen Glasstab isolirt und an seinem oberen Ende mittels eines ungefähr 200 mm langen Drahtes mit dem das Goldblättchen des Hankel'schen Electrometers tragenden Messingstab verbunden war, den einzelnen Punkten der freiliegenden Krystallfläche möglichst genähert. Eine directe Berührung der Krystallfläche mit dem Ende des Platindrahtes wurde sorgfältig vermieden, weil dadurch eventuell Reibungselectricität erzeugt worden wäre. Durch eine kleine Bewegung konnte der Platindraht direct mit der Erde in Verbindung gebracht und so abgeleitet werden. Die ganze Anordnung besitzt viel Aehnlichkeit mit der von Hankel[1]) angegebenen.

Als Electrometer benutzte ich das von Hrn. Hankel construirte. Die Empfindlichkeit war meist eine solche, dass das Element Zinn-Wasser-Kupfer, welches ungefähr eine electromotorische Kraft von $^1/_3$ Volt besitzt, einen Ausschlag von 50—70 Scalentheilen hervorrief. Die Bedeutung der unten angegebenen, das photoelectrische Verhalten des Flussspathes charakterisirenden Zahlen, welche aus manchen Gründen kleiner sind, als die, welche der thatsächlich auf dem Flussspath befindlichen Electricität entsprechen, hat Hr. Hankel eingehend untersucht, sodass ich hier darauf verweisen kann.



Um die Zerstreuung der Electricität durch das Licht zu beobachten, habe ich das von Righi, Elster und Geitel angegebene Verfahren benutzt. Der Krystall wurde auf ein hohes Potential geladen. Gegenüber demselben befand sich der Platindrahtstift, welcher den Krystall nicht berührte und mit dem Hankel'schen Electrometer in Verbindung stand.

Flussspath. Ich habe vier verschieden grosse Flussspathwürfel und zwar jeden einzelnen zweimal auf das Verhalten seiner Flächen gegen das Licht geprüft. Dieselben stammten von Weardale

1) Hankel, Wied. Ann. **11.** p. 269. 1880.

2) Dass der Flussspath lichtelectrisch empfindlich ist, haben schon Elster und Geitel bewiesen. Wied. Ann. **44.** p. 722. 1891.

(England), waren intensiv grün gefärbt und fluorescirten sehr stark. Die weissen Krystalle von Stolberg waren *nicht* lichtelectrisch empfindlich.

Um kurz die einzelnen Stellen des Krystalls zu bezeichnen, denken wir uns die Würfelfläche mit den Buchstaben e, m und c versehen (e = Ecke, m = Mitte, c = Centrum), wie die Figur auf vorhergehender Seite anzeigt.

Beobachtungen.

Ladung bei Belichtung. Da alle Krystallflächen in qualitativer Hinsicht dieselben Resultate geliefert haben, so genügt es, die an einer Krystallfläche erhaltenen Versuchsergebnisse genau zu beschreiben. Die einzelnen zu untersuchenden Stellen des Krystalls wurden ungefähr drei Minuten dem Drummond'schen Kalklicht ausgesetzt, und darauf die Ladungen gemessen. Die Empfindlichkeit des Electrometers war 1 Volt = 150 Scalentheilen. Die Zahlen sind Mittelwerthe:

$e_1 = +4{,}5$; $m_{12} = -9$; $e_2 = -0{,}5$; $m_{13} = -6$; $c = -30$; $m_{24} = +1{,}5$; $e_3 = +3$; $m_{34} = -6$; $e_4 = +5{,}5$.

Ein anderer Krystall gab unter denselben Umständen untersucht:

$e_1 = +1$; $m_{12} = -3$; $e_2 = +1{,}5$; $m_{13} = -0{,}3$; $c = -18$; $m_{24} = -7$; $e_3 = +2$; $m_{34} = +3$; $e_4 = +6$.

Die Zahlen geben ein deutliches Bild von der Vertheilung der Electricität auf den Krystallflächen: *Im allgemeinen sind die Krystallflächen in ihren mittleren Theilen negativ, dagegen in den Ecken und zum Theil auch selbst in der Mitte der Ränder positiv.* Dieses Ergebniss, welches sich durchweg bei meinen Messungen ergeben hat, stimmt mit dem von Hankel[1]) erhaltenen überein.

Bemerkenswerth ist, dass die Bruchflächen sich stets stark positiv laden und zwar besonders stark, wenn durch Kratzen die Oberfläche, welche schon lange dem Lichte ausgesetzt war, entfernt. Gerade an diesen Stellen zeigen die Krystalle die stärkste Zerstreuung der negativen Electricität.

Ich habe nun eine Reihe von Stellen e_1, e_2, e_3, c etc. auf ihr Zerstreuungsvermögen für positive und negative Elec-

1) Hankel, Wied. Ann. 11. p. 269. 1880.

tricität untersucht. Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten den Ausschlag des Electrometers nach der am Kopfe angegebenen Zeit in Secunden, z. B. bedeutet die erste Zeile, dass die Stelle e bei einer Ladung von — 2000 Volt nach 30 Sec. einen Ausschlag von 20, nach 60 Sec. von 36 etc. gab.

Stelle	Ladung	30″	60″	120″	160″	180″	220″	260″
e_1	– 2000 Volt	20	36	50	68	72	—	—
e_1	+ 2000 „	5	8	10	11	13	14	17
m_{12}	– 2000 „	13	27	37	46	58	64	70
m_{12}	+ 2000 „	4	6	7	8	9	10	10,5
e_2	– 2000 „	18	36	50	60	65	70	—
e_2	+ 2000 „	7	10	11	12	12,5	13	15
m_{13}	– 2000 „	10	18	26	31	34	38	40
m_{12}	+ 2000 „	3	5	6	7	8	8	8,5
c	– 2000 „	7	14	18	23	27	30	32
c	+ 2000 „	2	3	4	4,5	5	7,5	8
m_{24}	– 2000 „	11	19	25	30	33	37	39
m_{24}	+ 2000 „	1	2	2,5	3	3,5	3,5	4
e_3	– 2000 „	19	35	52	62	75	—	—
e_3	+ 2000 „	3	5	7	8	9	11	13
m_{34}	– 2000 „	15	18	40	50	59	68	73
m_{34}	+ 2000 „	2	3	3,5	4	5	7	7,5
e_4	– 2000 „	25	48	67	über 75	—	—	—
	+ 2000 „	3	3	5	6	7	7,5	8
Bruchfl.	– 2000 „	35	72	—	—	—	—	—
	+ 2000 „	3	5,5	7	8	9	9,5	10

Wie aus den mitgetheilten Zahlen hervorgeht, ist die Bruchfläche bei weitem am wirksamsten gegenüber der negativen Ladung, darauf die Stelle e_4, dann e_1 etc. Wenig empfindlich ist die Mitte c, welche bei der Belichtung von selbst die stärkste negative Ladung annahm und einen Ausschlag von — 30 zeigte. *An denjenigen Stellen des Flussspathes, an denen am Licht die stärkste positive Ladung auftritt, findet also die grösste Zerstreuung der negativen Electricität beim Bestrahlen mit Licht statt.* Dies stimmt mit dem an den Metallen erhaltenen Resultat überein, wo auch diejenigen Metalle, welche

sich am Licht stark positiv laden, wie Kalium und Natrium, am Licht sich kaum negativ laden lassen.

Dass aber das Zerstreuungsvermögen für negative Electricität und das Auftreten einer positiven Ladung beim Bestrahlen mit Licht nicht in dem innigen Zusammenhang steht, wie es die Theorie von J. J. Thomson verlangt, geht unzweideutig daraus hervor, dass selbst an den Stellen, welche sich *negativ* laden, ebenfalls die negative Electricität zerstreut wird. Beim Selen wird sich diese Erscheinung noch eclatanter wiederholen.

Sehr schwer zu deuten sind die Resultate mit der positiven Ladung. Die einzelnen Versuchsreihen stimmten nicht besonders untereinander überein, sodass die Vermuthung, es handele sich hier um zufällige Fehler, naheliegt. Jedenfalls ist die Wirkung des Lichtes auf positiv geladenen Flussspath sehr klein und lässt sich auf diese Weise mit Sicherheit nicht nachweisen.

Ich bin deswegen bei späteren Versuchen anders verfahren. Der Flussspathkrystall wurde mit Ausnahme der Mitte in Stanniol eingehüllt und auf + 2 Volt geladen, darauf die Verbindung zwischen Element und dem Mineral unterbrochen und von Zeit zu Zeit die Ladung gemessen. In der Dunkelheit behielt der Flussspath seine Ladung bei; beim Bestrahlen mit Licht sank dieselbe allmählich; nach ungefähr zehn Minuten war sie Null und langsam lud sich der Krystall negativ, bis er einen Ausschlag von − 20 gab. Auch an der Stelle e_1 verschwand die + Ladung allmählich, aber viel langsamer. Dieses Resultat, welches ich beim öfteren Wiederholen der Versuche stets erhalten habe, lässt sich auf zweierlei Art deuten, nämlich erstens, dass das Licht auch die positive Electricität zerstreut oder zweitens, was ich für viel wahrscheinlicher halte, dass der Vorgang, welcher bewirkt, dass die Stelle c des ursprünglich unelectrischen Flussspathes sich negativ ladet, soviel Electricität erzeugt, dass allmählich die von aussen auf das Mineral gebrachte Electricität neutralisirt wird. Jedenfalls ist die Zerstreuung der positiven Electricität durch das Licht so klein, dass sie mit unseren jetzigen Hülfsmitteln mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden kann.

Selen. Die Thatsache, dass selbst an derjenigen Stelle des

Flussspathes, welche sich am Licht negativ laden, die negative Electricität zerstreut wird, istso auffallend, dass ich sie noch anderweitig bestätigen zu müssen glaubte. Ich habe deswegen auch einige Versuche mit Selen angestellt. Dass das Selen eine grosse Verwandtschaft zur negativen Electricität besitzt, geht aus den Versuchen von v. Uljanin [1]) und Kalischer [2]) hervor. Um die Zerstreuung der Electricität im Licht zu beobachten habe ich das empfindliche Verfahren von E. Wiedemann und H. Ebert [3]) benutzt. Das Selen wurde in einem Porzellantiegel gelinde erhitzt und darauf durch eine Influenzmaschine negativ bez. positiv geladen. Gegenüber befand sich die andere Electrode. Parallel hiermit war ein Nebenschluss geschaltet, der entweder eine Funkenstrecke oder ein Geissler'sches Rohr enthielt. War die Funkenstrecke richtig eingestellt, so ging beim Belichten des negativen Selen der Funken hier über, sobald man das Licht abschnitt, ging der Funke sofort an der Funkenstrecke wieder über. Zu gleicher Zeit konnte man deutlich die charakteristische Tonänderung und das Unstetigwerden der Entladung im Geissler'schen Rohr wahrnehmen. War das Selen positiv geladen, so war ein Einfluss des Lichtes nicht zu beobachten. Hierdurch ist also unzweifelhaft bewiesen, dass selbst an solchen *Körpern, welche eine grössere Anziehung zur negativen Electricität besitzen als zur positiven, nur die negative Electricität zerstreut wird.* Das Annehmen einer Ladung im Licht und die Zerstreuung der negativen Electricität durch Licht sind zwei verschiedene Vorgänge. J. J. Thomson's in der Einleitung erwähnte Hypothese wird also durch die Versuche nicht bestätigt.

Resultate.

1. Flussspath ladet sich an den Ecken und besonders an frischen Bruchflächen stets positiv, in der Mitte stets negativ.

2. An denjenigen Stellen des Flussspathes, welche sich am stärksten am Licht positiv laden, wird die negative Electricität am schnellsten zerstreut.

---

1) v. Uljanin, Wied. Ann. **34.** p. 241. 1888.

2) Kalischer, Wied. Ann. **35.** p. 397. 1886; **37.** p. 328. 1889; Beibl. 5. p. 607, 1881.

3) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 248. 1888.

3. Auch an den Stellen des Flussspathes, welche sich am Licht negativ laden, wird die negative Electricität zerstreut.

4. Auch am Selen, welches eine grosse Verwandtschaft zur negativen Electricität besitzt, findet nur eine Zerstreuung der negativen Electricität statt. Die Erscheinungen, dass sich die Körper am Licht laden und die negative Electricität zerstreuen, sind also zwei Vorgänge, die nicht in einem so engen Zusammenhang stehen, wie man gewöhnlich annimmt.

5. Die Zerstreuung der positiven Electricität ist so klein, dass sie mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden konnte.

6. Die Theorie von J. J. Thomson über die Wirkung des Lichtes auf unelectrische und auf negativ geladene Körper wird durch die Versuche nicht bestätigt.

Erlangen, Physikal. Institut, Juli 1897.

(Eingegangen 22. Juli 1897.)

4. *Ueber das Verhalten der Kathodenstrahlen zu einander; von Julius Bernstein.*

Der bekannte Versuch von Crookes, dass zwei gleichgerichtete Kathodenstrahlen sich gegenseitig abstossen, war der Ausgangspunkt zu nachfolgenden Beobachtungen. Soviel mir bekannt, ist eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung bisher nicht gegeben worden. Da die Kathodenstrahlen durch den Magneten abgelenkt werden, so hat man sie mit biegsamen elastischen Leitern, in denen ein Strom fliesst oder mit einem Strahl verglichen, in welchem geladene Körperchen Electricität transportiren. Wenn aber diese Anschauung richtig wäre, so müssten zwei gleichgerichtete Kathodenstrahlen sich gegenseitig anziehen, wie es zwei bewegliche Leiter thun, in denen der Strom gleichgerichtet ist. Dagegen verhalten sie sich im Magnetfelde gleichsinnig wie bewegliche vom Strom durchflossene Leiter, wenn man annimmt, dass in ihnen positive Electricität zur Kathode fliesst, bez. negative von der Kathode ausströmt.

E. Wiedemann und Ebert[1]) haben einen Versuch angestellt, um zu entscheiden, ob die Strahlen an sich abstossend aufeinander wirken, oder ob die abstossende Wirkung direct von einer Kathodenplatte ausgehe. Sie brachten in der Crookes'schen Röhre vor einem der Spalte eine bewegliche Klappe an. Wenn diese den Spalt deckte, sodass kein sichtbarer Strahl aus ihm heraustrat, so blieb trotzdem die Ablenkung des anderen Strahles unverändert bestehen. Dieser Versuch beweist zwar, dass die Strahlen in ihrem Verlaufe jenseits der Spalte nicht merklich aufeinander wirken, aber immerhin könnten sie in ihrem Anfangstheile von den Platten bis zu den Spalten die abstossende Wirkung äussern. Die nachfolgenden Versuche werden in ihrem weiteren Verlaufe indess zu dem, wie mir scheint, ganz unzweideutigen Resultat führen, dass die Abstossungen direct von den Platten ausgehen.

1) E. Wiedemann u. Ebert, Wied. Ann. **46.** p. 158. 1892.

Es lag zunächst die Frage nahe, wie sich zwei entgegengesetzt gerichtete Kathodenstrahlen zu einander verhalten würden. Hängen die etwaigen Kräfte, die sie aufeinander ausüben, wesentlich von der Richtung ab, in der sie sich fortpflanzen, so wäre es denkbar, dass entgegengesetzt gerichtete Kathodenstrahlen sich anzögen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Röhre[1]) hergestellt, welche an ihren Enden zwei Kathoden und in der Mitte eine Anode erhielt. Die etwa 30 cm lange, cylindrische Röhre von etwa $4^1/_2$ cm Durchmesser (Fig. 1) trägt an ihren Enden die in kleinen Scheiben endenden Kathoden KK', welche seitlich entgegengesetzt verschoben angebracht sind. Dicht davor stehen die beiden, mit einem Spalt versehenen Glimmerschirme gg, welche durch eine phosphorescirende Glimmerplatte p miteinander verbunden sind. Die seitliche Distanz der beiden Spalte gegeneinander beträgt etwa $1^1/_2$ cm. In einem seitlichen Rohr befindet sich die Anode a.

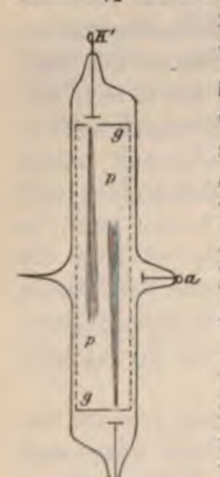


Fig. 1.

Verband man nun abwechselnd die Electroden K und K mit der Kathode einer Influenzmaschine oder eines Funkeninductors und dann beide zugleich, so zeigte sich in letzterem Falle keine wahrnehmbare Veränderung der Lage der beiden Kathodenstrahlen auf dem phosphorescirenden Schirm. Um dies genauer festzustellen, wurde der Faden eines Fernrohres auf die Mittellinie des einen oder anderen Strahles eingestellt und diese Stellung vor und nach der Verbindung der zweiten Kathode mit der Leitung verglichen. Es konnte eine merkliche Abweichung hierbei nicht constatirt werden, soweit dies bei den schweifartig divergirenden Strahlen möglich war. Dieselben verliefen etwa in der zweiten Hälfte ihrer sichtbaren Länge ungestört nebeneinander.

Mit Hülfe eines der Mitte der Röhre so genäherten Hufeisenmagneten, dass seine Kraftlinien senkrecht zum phos-

1) Geissler, Bonn. Der Druck ist in allen diesen Röhren soweit erniedrigt, dass das positive Licht fast ganz verschwunden ist.

phorescirenden Schirm standen, konnten die beiden Strahlen einander zugebogen werden, indem der entferntere vom Magneten angezogen, der nähere abgestossen wurde. Bei weiterer Annäherung des Magneten flossen sie zu einem **S**förmig gekrümmten Strahl zusammen und gingen bei weiterem Verschieben des Magneten ungestört aneinander vorbei.

Da demnach entgegengesetzt gerichtete Kathodenstrahlen aufeinander weder anziehend noch abstossend wirken, so scheint mir dieses Verhalten gegen die Anschauung zu sprechen, dass sie biegsamen, vom Strom durchflossenen Leitern analog seien oder dass sie aus negativ geladenen, sich fortbewegenden Theilchen beständen. Dagegen stimmt das ungestörte Durcheinanderfliessen derselben mit dem Verhalten einer Wellenbewegung wohl überein, wie dies von E. Wiedemann[1]) angenommen worden ist. Da in der beschriebenen Röhre die beiden Kathodenstrahlen nur mit ihren Endtheilen aufeinander in stärkerem Maasse hätten wirken können eine solche Einwirkung aber möglicherweise in dem Anfangstheil kräftiger sein könnte, so wurden noch zwei Röhren hergestellt, deren Kathoden einander näher gerückt waren. In der einen befanden sie sich in der Mitte des Rohres in einem longitudinalen Abstande von etwa $4^1/_2$ cm, in der anderen von nur $1^1/_2$ cm. In der ersteren waren vor den Kathodenscheiben zwei Halbschirme mit Spalten angebracht, welche beide Strahlen nach entgegengesetzten Richtungen durchliessen. In die letztere wurde ein Glimmerschirm mit zwei entsprechenden Spalten zwischen die Kathodenscheiben gestellt. Die Rückseiten der Scheiben wurden durch Glastrichter gedeckt, die Anode war an dem Ende des Rohres angebracht. Aber auch in diesen Röhren konnte nach obiger Methode eine Einwirkung der beiden Strahlen aufeinander nicht constatirt werden. Doch wurde in späteren Versuchen, wie weiter unten bemerkt, eine geringe Einwirkung

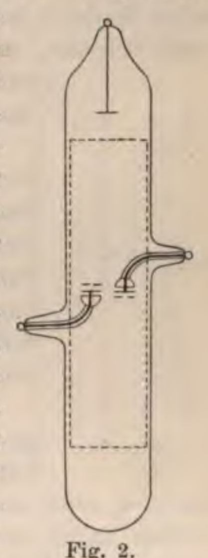


Fig. 2.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 252. 1880.

constatirt. Schliesslich wurde eine Röhre angefertigt, in welcher, wie Fig. 2 zeigt, die beiden Kathodenplatten in einer Querschnittsebene stehen und durch zwei Spalten zwei Strahlen nach entgegengesetzter Richtung werfen. Die Rückfläche der Platten war durch zwei kleine Glastrichter so gedeckt, dass die Ränder der Platten noch frei waren. An dieser Röhre beobachtete ich nun eine deutliche Ablenkung sowohl des einen wie des anderen Strahles nach aussen, sobald die Verbindung mit beiden Kathoden hergestellt wurde. Dies tritt besonders deutlich hervor, wenn man den Leitungsdraht mit einer Kathode fest verbindet und den anderen an einem Glasstab befestigt, mit der zweiten Kathode in Berührung bringt und von ihr wieder entfernt. Schon bei der Annäherung tritt die Ablenkung ein.

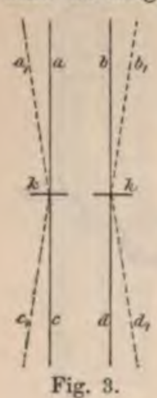


Fig. 3.

An derselben Röhre waren vorher die beiden Glastrichter so gross gewesen, dass sie die Kathoden ein Stückchen überragten. In diesem Falle war von einer Einwirkung der Strahlen aufeinander nichts Deutliches zu merken. Daraus geht hervor, dass die Glaswände die Einwirkung der beiden Kathodenplatten aufeinander erheblich schwächen.

In dem beschriebenen Versuche konnten nun die entgegengesetzt gerichteten Strahlen in ihrem Verlaufe nicht aufeinander wirken. Es konnten aber auch kürzere Strahlen der Rückfläche nicht wirken, da sie durch Glastrichter gedeckt waren. Somit kommt man zu der Folgerung, dass die Abstossung gleichgerichteter Kathodenstrahlen in dem Crookes'schen Versuch durch eine Einwirkung der beiden Kathodenplatten aufeinander hervorgerufen wird, oder durch eine Einwirkung der einen Kathodenplatte auf die Strahlen der benachbarten Platte an der Stelle ihrer Entstehung. Wir können nach dem Bisherigen zunächst folgenden Satz feststellen: „Zwei benachbarte, nahezu in einer Ebene liegende Kathodenplatten wirken so aufeinander ein, dass die von ihnen nach gleicher, wie nach entgegengesetzter Richtung ausgesendeten Strahlen in gleichem Sinne divergirend abgelenkt werden.“ Wenn die beiden Kathoden *k k* (Fig. 3) einzeln die Strahlen *a*, *b*, *c*, *d* aussenden, so werden diese bei gegen-

seitiger Einwirkung der Platten nach a_1, b_1, c_1, d_1 abgelenkt, gleichgültig ob die Strahlen ab oder cd oder ad oder bc entworfen werden.

Nun würde es sich um die weitere Frage handeln, ob neben der Einwirkung der beiden Kathodenplatten aufeinander, bez. der Einwirkung einer Kathode auf die Ursprungsstelle des Strahles der anderen Kathode, auch eine Einwirkung einer Kathode auf den Strahl einer anderen Kathode in seinem weiteren Verlaufe vorhanden ist. Die obigen Versuche, in denen zwei nahezu parallele entgegengesetzte Strahlen an zwei nicht weit voneinander abstehenden Kathoden entworfen wurden, könnten dagegen sprechen; aber es waren in diesen Röhren die Kathodenplatten von Glastrichtern umgeben, welche, wie wir sahen, ihre Wirkung abschwächten. Es wurde daher eine Röhre mit folgender Anordnung angefertigt. Die beiden Kathoden befinden sich hintereinander zu beiden Seiten in etwa 4 cm Entfernung und senden durch Spalte zwei nahezu parallele Strahlen in derselben Richtung aus (Fig. 4). Die Kathode K_1 ist vollständig, die Kathode K_2 nur bis zum Rande von einem Glastrichter auf der Rückseite gedeckt. Die Kathode K_2 könnte also ungeschwächt auf den Strahl von K_1 einwirken. Setzt man eine gegabelte Leitung abwechselnd nur mit K_1 und dann auch zugleich mit K_2 in Verbindung, so wird der Strahl von K_1 im letzteren Falle erheblich geschwächt, und deutlich, wenn auch schwach, nach aussen abgelenkt. Die ablenkende Wirkung ist in diesem Falle offenbar eine viel schwächere als in dem vorigen, in welchem die Kathodenplatten nebeneinander in einer Ebene standen. Daraus muss man nun schliessen, dass *eine Kathode direct auf den Strahl einer anderen Kathode einwirkt und zwar am stärksten an seiner Ursprungsstelle.*

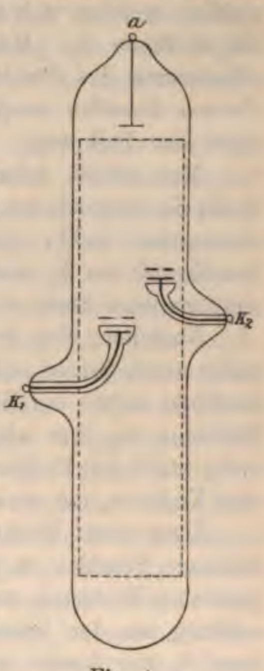


Fig. 4.

Zu bemerken ist hierbei noch, dass in letzterem Versuche der Strahl in toto abgelenkt wurde und nicht etwa nur von der Stelle ab, an welcher die ablenkende Kathode sich befand. Es trat an dieser Stelle keine Knickung oder winklige Biegung des Strahles ein. Der Vorgang ist also mit der sogenannten Deflexion von Goldstein nicht identisch, wenn auch vielleicht mit ihr nahe verwandt. Von dem Rande der Kathode K_2 ergoss sich ein etwa kegelförmig gestaltetes Strahlengebilde, welches sich auf dem Schirm projicirte, über den Strahl der Kathode K_1. Man beobachtete deutlich, dass neben der Abstossung des Strahles von K_1 *eine Auslöschung der inneren Partien desselben stattfand,* während dies an der äusseren Seite nicht der Fall war.

Man erhält daher den Eindruck, dass die von der Kathode K_2 ausgehenden Randstrahlen die Kraft enthalten, welche abstossend wirkt, und dass sie zugleich, indem sie gegen den Strahl von K_1 nahezu senkrecht gerichtet sind, an dessen zugewendeter Seite eine Art Interferenz erzeugen.

Nachdem dies festgestellt ist, ist es klar, dass es nunmehr nicht darauf ankommen kann, ob von der ablenkenden Kathode selbst ein Strahl in gleicher oder entgegengesetzter Richtung zu dem abgelenkten Strahl ausgesendet wird; vielmehr steht die Richtungslinie der Wirkung von der ablenkenden Kathode aus senkrecht gegen den abgelenkten Strahl.

Dass diese Wirkung auch eintritt, wenn die ablenkende Kathode Strahlen in einer dem abgelenkten Strahle entgegengesetzten Richtung aussendet, konnte ich durch eine Beobachtung an der letzten Röhre (Fig. 4) constatiren. Machte man K_1 zur Anode und a mit K_2 abwechselnd zu Kathoden, so sah man einen schmalen Strahl von a aus durch die Spalte von K_1 und K_2 auf der unteren Hälfte des phosphorescirenden Schirmes sich abbilden. Verband man nun K_2 durch den Gabeldraht mit a, so sah man eine starke Verkürzung des Strahles bei K_2 eintreten. Diese Erscheinung erklärt sich leicht daraus, dass der Strahl von a aus sich schräg gegen den Schirm projicirt. Wird er durch K_2 gegen den Schirm hin abgestossen, so muss sich seine Projection verkürzen. Dagegen wurde jedesmal der Strahl bei K_1 von K_2 aus seitlich nach aussen hin abgestossen.

Es unterliegt mir nun auch keinem Zweifel, dass in den oben beschriebenen Röhren, in denen zwei Kathodenstrahlen in entgegengesetzter Richtung durch zwei nicht weit voneinander entfernte Kathoden entworfen wurden, eine gegenseitige Ablenkung sichtbar gewesen wäre, wenn die Kathodenplatten nicht von Glastrichtern umhüllt gewesen wären. Bei der Wiederholung dieser Versuche mit der Röhre, in der die Kathodenplatten etwa $4^1/_2$ cm in longitudinaler Richtung voneinander abstanden und durch Glastrichter gedeckt waren, habe ich doch bei abwechselnder Verbindung einer und beider Kathoden durch eine Gabelung eine zwar kleine, doch deutliche Abstossung des Strahles wahrgenommen.

Ob nun die Wirkung der Kathoden aufeinander oder auf die von ihnen ausgesendeten Strahlen als eine „electrostatische" zu betrachten sei, oder eine solche anderer Art ist, lässt sich aus den vorangehenden Versuchen nicht unmittelbar entscheiden. Die Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt kommen in einer neueren Arbeit[1]), die ich erst am Schlusse meiner Versuche kennen lernte, zu der Schlussfolgerung, „dass die beobachtete electrische Ablenkung von Kathodenstrahlen nicht eine primäre, sondern eine secundäre, durch Veränderungen im Felde bedingte Erscheinung sei." Die von ihnen angegebenen Beobachtungen beziehen sich vornehmlich auf solche Fälle, in denen die zweite ablenkende Kathode ausserhalb der Entladungsröhre angebracht war. Einige solcher Beobachtungen hatte ich auch schon vor längerer Zeit gelegentlich an meinen Röhren angestellt. In einem solchen Versuche wurde eine Platte dicht neben der Kathode einer Röhre, ausserhalb derselben, in gleicher Ebene angebracht und abwechselnd durch eine Gabelung mit ihr verbunden. In diesem Falle war eine deutliche *Anziehung* des Kathodenstrahles in der Röhre zu bemerken, während ich auch eine Abstossung erwartete, in der Voraussetzung, dass die Wirkung eine electrostatische sei. Indessen schien mir die Bedingung dieser Versuchsanordnung wegen der Bildung secundärer Electroden auf der Glaswand zu verwickelt, sodass ich dieselbe zunächst nicht weiter verfolgte.

---

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60**. p. 510. 1897.

Die Herren E. Wiedemann und Schmidt beschäftigen sich ferner mit den Beobachtungen des Hrn. Jaumann[1]) über sogenannte Interferenzflächen zweier Kathoden, welche sie Summationsgebilde nennen, da dieselben als helle Gebilde durch Zusammentreffen von Kathodenstrahlen entstehen. Diese Erscheinungen treten im inneren Raume des Entladungsrohres auf, solange der Druck noch einen solchen Werth hat, dass die verdünnten Gasmassen merklich leuchten, müssten demnach bei den niedersten Drucken verschwinden, und könnten schliesslich noch Phosphorescenz an den Wänden hervorrufen, die aber von Jaumann, wie es scheint, nicht festgestellt wurde. Die oben mitgetheilten Versuche sind dagegen in Röhren mit so niederem Drucke angestellt, dass die Kathodenstrahlen nur auf der phosphorescirenden Wand erschienen. In welcher Beziehung daher die Jaumann'schen Beobachtungen zu den obigen Versuchen stehen, vermag ich vorläufig nicht zu beurtheilen.

Im ganzen sprechen die oben beschriebenen Versuche wohl dafür, dass die Ursache der beobachteten Ablenkung eines Kathodenstrahles nicht ausschliesslich eine electrostatische sein kann, da sie auch eintritt, wenn die ablenkende Kathode auf den Strahl einer weit von ihr entfernten Kathode einwirkt. Stehen dagegen die beiden Kathoden nahezu in einer Ebene nebeneinander, so möchte man wohl ausserdem an einen electrostatischen Einfluss denken, da durch diesen die Dichtigkeiten der Electricität an den Kathodenflächen jedenfalls erheblich verändert werden, indem sie an den zugewendeten Rändern abnehmen, an den abgewendeten Rändern der Flächen zunehmen müssen. Man könnte ferner daran denken, und das ist an sich wohl sehr wahrscheinlich, dass die Divergenz der Kathodenstrahlen, welche von einer begrenzten ebenen Platte ausgehen, auf derselben Ursache beruhe, wie die Abstossung zweier von zwei Platten herrührenden Strahlen, und dass diese Divergenz auch eine Folge der von der Mitte nach dem Rande hin zunehmenden Dichtigkeit der Electricität sei; dies würde freilich nur dann ganz zutreffen, wenn die Electricität in jedem Momente des Vorganges so vertheilt wäre, wie im

1) Jaumann, Wied. Ann. 57. p. 147. 1896.

Gleichgewichtszustande. Immerhin wird auch in jedem Momente der Oscillation die Dichtigkeit von der Mitte nach dem Rande hin in einer bestimmten Curve wachsen. Nimmt man nun an, dass der Cosinus des Divergenzwinkels α, welchen der Strahl an einem Punkte einer kreisförmigen Platte mit der Senkrechten auf der Fläche bildet, proportional der Aenderung der Dichtigkeit σ in der Richtung des Radius r sei, dass also

$$\cos\alpha = c \, . \frac{d\sigma}{dr}$$

wäre, so liesse sich auf ein solches Gesetz das Verhalten der von einer oder zwei sich electrostatisch beeinflussenden Platten ausgehenden Strahlen allenfalls zurückführen. Gegen eine solche Annahme aber spricht zunächst der Umstand, dass bei der Deckung der Kathoden mit Glastrichtern die Wirkung so erheblich abgeschwächt wurde, während die eletrostatische Aenderung der Dichtigkeiten, wenn auch geschwächt, doch noch in merklicherem Grade erhalten sein musste. Auch die gelegentliche Beobachtung, dass eine neben der inneren aufgestellte äussere Kathode eine Anziehung des Kathodenstrahles bewirken kann, würde gegen jene Annahme sprechen, vorausgesetzt freilich, dass die Oscillationen in beiden Platten gleichphasig geblieben waren. Wäre dagegen eine Verschiebung um eine halbe Wellenlänge eingetreten, so könnte man eine scheinbare Anziehung des Strahles aus der nach dem der äusseren Kathode zugewendeten Rande hin zunehmenden Dichtigkeit ableiten.

Hr. Jaumann hat in seinen Versuchen solche Phasenänderungen durch ungleich lange Gabelungen zu den Kathoden hervorzurufen gesucht und dabei Aenderungen in dem Orte der von ihm beobachteten sogenannten Interferenzfläche gesehen. Die Herren E. Wiedemann und Schmidt hingegen konnten einen solchen Einfluss ungleich langer Zuleitungen zu den Kathoden in ihren Versuchen nicht bestätigen. Wenn nun nach der Ansicht der Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt die beobachteten Ablenkungen der Kathodenstrahlen eine secundäre, durch Veränderungen im Felde bedingte Erscheinung ist, so müsste man aus den oben beschriebenen Versuchen folgern, dass die Einschliessung der Kathoden in

Glashüllen diese Veränderungen im Felde in sehr erheblichem Maasse schwächt. Es wäre wohl zu erörtern, ob diese Annahme zulässig ist, da doch diese Schwächung, ebenso wie die der electrostatischen Wirkung, nur von dem dielectrischen Widerstande der Glashüllen abhängen könnte.

Eine andere Möglichkeit, die sich mir aus der unmittelbaren Anschauung aufdrängte, ist schliesslich die, dass die von der ablenkenden Kathode ausgehenden Strahlen direct auf die zu ihnen nahezu senkrecht gerichteten Strahlen der anderen Kathode einwirken. Durch die Einhüllung der ablenkenden Kathode in Glastrichter würden die wirksamen Strahlen derselben in starkem Grade absorbirt werden.

Hiernach wäre es möglich, dass zweierlei Ursachen für die besprochenen Ablenkungen der Kathodenstrahlen existirten, erstens eine electrostatische Wirkung zweier Kathodenplatten aufeinander und eine Veränderung des Feldes durch die ablenkenden Kathoden, zweitens eine ablenkende Wirkung zweier sich in einem Winkel treffender Kathodenstrahlen, welche beim rechten Winkel ein Maximum erreicht und vielleicht dem Sinus desselben proportional ist.

Ist nur *eine* ebene Kathode vorhanden, so würden die Momente der ersten Ursache genügen, um die Divergenz der Strahlen zu bewirken. Stehen zwei ebene Kathoden in einer Ebene nebeneinander, so würde sich die zweite Ursache der Ablenkung hinzugesellen, wie in dem Crookes'schen Versuche und in unserem Versuche mit der Röhre Fig. 2. Treffen sich die Strahlen zweier Kathodenplatten rechtwinkelig, so bleiben als Ursache der geringeren Ablenkung die Veränderung im Felde und die zweite Ursache bestehen. Ob die letztere überhaupt vorhanden ist, würde erst zu entscheiden sein, wenn die Kathoden von der Schnittstelle ihrer Strahlen so weit entfernt wären, dass die Aenderung des Feldes durch die eine oder die andere nicht merklich in Betracht käme.

Halle a. S., 9. Juli 1897.

(Eingegangen 10. Juli 1897.)

5. *Ueber die Natur der durch Kathodenstrahlung veränderten Salze; von Richard Abegg.*

(Aus dem Institut für physik. Chemie zu Göttingen.)

Ueber die Natur der Veränderung, die nach der Entdeckung von Goldstein[1]) Alkalihaloide durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erleiden, stehen sich die Ansichten des Entdeckers[2]) und von E. Wiedemann und Schmidt[3]) gegenüber. Die erstere erklärt die durch auftretende Färbungen gekennzeichneten Aenderungen der Salze als *physikalischer* Natur, während nach den von E. Wiedemann und Schmidt berichteten Versuchen eine *chemische* Zersetzung unter Bildung von Subhaloiden erfolgt. Die letztere Erklärung wird übrigens noch durch die Versuche von Giesel[4]), der ähnlich gefärbte Subhaloide auf chemischem Weg darstellte, wahrscheinlicher und ist wohl auch diejenige, welche dem allgemeinen Gefühl näher liegt.

Da jedoch einerseits die dagegen sprechenden Beobachtungen Goldstein's gewichtig genug sind, andererseits die Versuche von E. Wiedemann und Schmidt mir nicht ganz einwandsfrei scheinen und die Anwendungen der Dissociationstheorie[5]), bez. der Theorie der isohydrischen Lösungen, welche die beiden Forscher zur Discussion ihrer Versuche machen, theilweise zu beanstanden sind, so hielt ich den nachfolgenden Beitrag zu dem in Frage stehenden Problem einer Veröffentlichung nicht für unwerth.

Die Rohre, in denen ich die Bestrahlung der Salze vornahm, unterschieden sich von den zuletzt von Goldstein[6]) beschriebenen nur unwesentlich und ich kann mich daher mit dem Verweis und umstehender Skizze begnügen (f = Einsatz-

---

1) Goldstein, Wied. Ann. **54.** p. 371. 1895.

2) Goldstein, Wied. Ann. **54.** p. 379. 1895; **60.** p. 491. 1897.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 618. 1895.

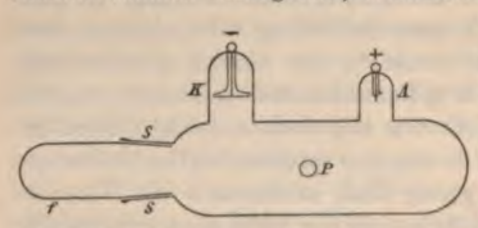
4) Giesel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **30.** p. 156. 1897.

5) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60.** p. 620 u. 622. 1897.

6) Goldstein, Wied. Ann. **60.** l. c..

stück, passend in den Schliff *S*, *K* = Kathode, *A* = Anode, *P* = Ableitungsrohr zur Quecksilberpumpe). Die Verbindung mit der Quecksilberpumpe war mittels Patentschlauches bewirkt, um ein möglichst intensives Umschütteln während der Bestrahlung zu ermöglichen.

Die Dichtung des Schlauches an den Glasrohren und des Einsatzstückes *f* im Schliff lässt sich leicht und in vollkommenster Weise mittels Marineleim (wie er von Ducretet, Paris, für Cailletet'sche Pumpen geliefert wird) bewirken und man ist damit im Stande, sogar zu solchen Verdünnungsgraden zu gelangen, bei denen jegliches positive Licht aufhört und Inductorienentladungen von 70 mm Funkenlänge nur noch schwer hindurchgehen. Der Schliff des Einsatzstückes, dessen Marineleimdichtung durch schwaches Erwärmen das Auseinandernehmen ermöglicht, erleichtert und beschleunigt das Einfüllen und Entleeren der zu untersuchenden Substanzen wesentlich.



Die Untersuchung von KCl und NaCl ergaben eine durchgehende Bestätigung der Goldstein'schen Befunde. Die Salze wurden in äusserst reinem Zustande verwandt, aus Wasser umkrystallisirt, mehrfach mit concentrirter reiner Salzsäure digerirt, auf dem Platinconus mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet. Es wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, die Salze in Gestalt eines möglichst feinen Pulvers zu verwenden, um bei langem Bestrahlen unter dauerndem Umschütteln eine möglichst weitgehende Umwandlung des ursprünglichen Zustandes in den fraglichen gefärbten zu erzielen. Die Bestrahlung wurde mindestens solange vorgenommen, bis das ganze Pulver homogen gefärbt erschien und weitere Bestrahlung die Färbung nicht mehr merklich änderte. Auf Grund der Annahme einer chemischen Veränderung (E. Wiedemann und Schmidt), wonach unter Bildung von Subchlorid Chlor in Freiheit gesetzt werden müsste, war zunächst eine merkliche Verschlechterung des Vacuums zu erwarten, die sich, namentlich bei Anwendung von ca. 10 g Salz, bei Entbindung *chemisch constatirbarer*

Mengen von Chlor kaum der Beobachtung hätte entziehen können, da ja schon die Form der Entladungen im Rohr durch das Auftreten des geschichteten Anodenlichtes ein höchst empfindliches Kriterium für Aenderungen des Gasdruckes bietet. Eine solche Aenderung des Vacuums trat jedoch unzweifelhaft nicht ein. Die sehr langsam (wegen sehr geringer Undichtigkeiten in der Schlauchverbindung) stets eintretende Verschlechterung des Vacuums war vielmehr unabhängig davon, ob das Salz bestrahlt oder nicht bestrahlt wurde.

Eine einfache Rechnung ergiebt, dass die aus nur 1 mg[1]) KCl (etwa 0,01 Proc. der bestrahlten Salzmenge) bei einer Bildung von Subchlorid freiwerdende Menge Chlor, in dem Raum von Rohr und Pumpenkugel (zu 1 l gerechnet) bereits einen Druck von nahezu 0,1 mm Quecksilber erzeugt, der bereits merkliche Aenderungen in den Entladungserscheinungen hervorbringen würde. Die einer so geringen Menge veränderten Chlorides entsprechende Hydratmenge würde aber bereits, in der erforderlichen Menge Wasser gelöst, an der Grenze der Erkennbarkeit stehen. Man könnte allerdings vermuthen, dass etwa in Freiheit gesetztes Chlor grösstentheils von dem Quecksilber der Pumpe chemisch gebunden würde, und dies ist allerdings, wie weiter unten beim Kupferchlorid zu erwähnen, der Fall, doch die hierbei auftretenden Erscheinungen sind so augenfällig, dass ihr Ausbleiben bei der Bestrahlung von KCl und NaCl eine Chlorentwickelung mehr als unwahrscheinlich macht.

Im gleichen Sinne spricht die Untersuchung der bis zur angegebenen Grenze umgewandelten Salze. Wie schon Goldstein (l. c.) fand, ist das durch Erhitzen des veränderten wiederhergestellte ursprüngliche, farblose Salz von neuem der durch Kathodenstrahlen bewirkbaren Veränderung fähig. Uebrigens wirken auch die durch weitgehendes Evacuiren verstärkten intensiven Kathodenstrahlen, offenbar durch ihre erhitzende Wirkung, genau so entfärbend, wie äussere Erwärmung, sodass direct unter der Kathode anhaltend bestrahltes, anfangs gefärbtes Salz in kurzer Zeit entfärbt wird und, nach einer Unterbrechung der Bestrahlung abgekühlt, bei erneuter Bestrahlung wiederum gefärbt, auch wiederum entfärbt wird,

1) Nach der Berechnung v. E. Wiedemann und Schmidt (l. c. p. 620. ist eine viel weitergehende Zersetzung wahrscheinlich.

was man ad infinitum fortsetzen kann. Auch die Erhitzungsfarben, z. B. das Blau des NaCl treten hierbei auf.

Die von Goldstein sowohl wie Wiedemann und Schmidt erwogene Möglichkeit, dass sich etwaiges Subchlorid durch Erhitzen (im Rohr) in Oxyd oder Hydroxyd und Chlorid umsetze, ist natürlich ausgeschlossen, da im Vacuum kein Sauerstoff oder Wasserdampf vorhanden ist, jegliches Product also lediglich aus dem Alkalimetall und Chlor bestehen kann. Da sich also durch Erwärmen des gefärbten Salzes im Kathodenstrahlenvacuum gewöhnliches Salz zurückbildet, so könnte nach der Subchloridhypothese nichts anderes als freies Metall gleichzeitig gebildet werden, eine Consequenz, welche wohl keinen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen kann.

Grössere Mengen (ca. 10 g) des maximal gefärbten Salzes erzeugen in einer zur Lösung gerade genügenden Menge Wassers *keine* irgend nachweisbare *Alkalinität*[1]), auch wirkt das veränderte Salz *nicht* auf *Permanganat*lösung reducirend, was bei Vorhandensein von Subchloriden zu erwarten wäre. Die Färbung des Salzes ist in Wasser, soweit nicht Lösung erfolgt, also in einer gesättigten Lösung ebenso haltbar, wie in der Luft oder im Vacuum.

Beim Einbringen des gefärbten Salzes in eine vorher gesättigte Lösung desselben Salzes bleibt die Färbung (entgegen den Angaben von E. Wiedemann und Schmidt) ohne irgend merkliche Schwächung bestehen, ja es tritt im Gegentheil jenes stets zu beobachtende Dunklerwerden ein, was alle farbigen Pulver beim Befeuchten (wohl infolge Beseitigung diffuser Lichtreflexe) zeigen.

Ebensowenig konnte ich beim Erhitzen von viel violetten *Chlorkalium* in seiner gesättigten Lösung einen stärkeren Rückgang der Färbung bemerken, als er der zunehmenden Löslichkeit nach zu erwarten ist. Da die Färbung der Salzpartikeln jedenfalls wesentlich auf die Oberfläche beschränkt ist, die beim Lösen zuerst fortgenommen wird, so muss natürlich jeder Umstand, der zu einer Auflösung Veranlassung giebt, auch die Färbung vermindern, oder wenn die Menge gefärbten Salzes nicht grösser als die zur Auflösung gelangende ist, diese selbst ganz beseitigen. Da die Löslichkeit des *Chlor-*

1) Was mit Hülfe von Phenolphtaleïn constatirt wurde.

natriums mit der Temperatur kaum zunimmt, so hält sich das braune Salz (unter Lichtabschluss) beim Erhitzen in gesättigter Lösung sehr gut, ohne merkliche Verfärbung.

Eine grössere Menge violetten *Chlorkaliums* zeigte in gesättigter KCl-Lösung noch weit über eine Woche deutliche Färbung bei Aufbewahrung in einer dunkeln Zimmerecke.

Auch die folgende Erfahrung erscheint nicht unwichtig für die Beurtheilung des vorliegenden Problems. Durch einen dünnen Brei von in gesättigter NaCl-Lösung befindlichem braungefärbten Natriumchlorid wurde (bei Fernhalten von Tageslicht) ein Strom von *Chlor*gas während einer halben Stunde geleitet; eine Entfärbung des Salzes trat weder hierdurch, noch bei mehrwöchigem Stehen in der stark chlorhaltigen Flüssigkeit ein.

Die vorstehenden Erfahrungen schliessen wohl die Annahme einer Subchloridbildung in nachweisbarer Menge völlig aus und stimmen mit den Angaben von Goldstein aufs beste überein. Man scheint somit gezwungen, die gefärbten Modificationen als physikalisch verschieden von der gewöhnlichen Form der Salze anzusehen. Hierbei liegt es nahe eine verschiedene Löslichkeit der beiden Formen zu vermuthen. Dass eine solche jedoch in irgend nennenswerthem Grade nicht vorhanden, beweisen folgende Ueberlegungen und Versuche.

Der Umstand, dass sich die gefärbte Modification längere Zeit anscheinend unverändert neben der gewöhnlichen Form in gesättigter Lösung der letzteren erhält, beweist zunächst, dass das farbige Salz nicht oder kaum leichter löslich sein kann, denn dann würde es sich auflösen, die Lösung in Bezug auf die gewöhnliche Form übersättigen und, da festes gewöhnliches Salz zugegen, zur Abscheidung dieses Veranlassung geben. Es würde also eine Umwandlung in die gewöhnliche Form vor sich gehen, was dem Anschein nach nicht, wenigstens nicht schnell, erfolgt. Immerhin wäre es nicht ausgeschlossen, dass *sehr kleine* Löslichkeitsverschiedenheiten in diesem Sinne vorhanden wären, da, wenn überhaupt eine Umwandlung der einen Form in die andere freiwillig erfolgt, dieselbe jedenfalls in dieser Richtung liegt. Wäre umgekehrt das farbige Salz das weniger lösliche, so müsste sich aus der gesättigten Lösung des gewöhnlichen weiteres farbiges Salz ausscheiden, was sicher-

lich nicht der Fall ist, da doch offenbar die gewöhnliche Art die stabilere unter gewöhnlichen Bedingungen ist. Schichtet man jedoch in gesättigter Chlornatriumlösung weisses gewöhnliches und durch Kathodenlicht braungelb gefärbtes vorsichtig übereinander, sodass eine scharfe Grenze zwischen beiden entsteht, so wird man eine Verschiebung dieser Grenze erwarten müssen, wenn die Löslichkeit beider Modificationen verschieden ist, also die eine die andere aufzehrt. Bei einem solchen Versuche ist eine solche Verschiebung im einen oder anderen Sinne innerhalb eines Monats nicht eingetreten.

Es hat danach den Anschein, als wenn beide Arten des Salzes mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehen, da eine gegenseitige Umwandlung nicht constatirbar ist, und dann sind die Löslichkeiten beider Formen auch gleich. Einer eingehenden Untersuchung dieser Verhältnisse steht im Wege, dass sich selbst bei noch so feinem Salzpulver scheinbar niemals durch Kathodenstrahlen eine *vollständige* Umwandlung der gewöhnlichen in die farbige Modification erzielen lässt.

Ein Versuch, ob ihre Färbung in der Wärme verlierende Kathodenlichtmodificationen beim Erwärmen eine photographisch wirksame Strahlung aussenden, wurde mit *Bromkalium*, welches nach Goldstein schon unter 100° schnell ausbleicht, unternommen, indem die Schichtseite einer photographischen Platte zur einer Hälfte mit weissem, zur anderen mit tiefblauem Salz in Berührung gebracht wurde, welches auf einer Wand eines hohlen Metallkastens ausgebreitet war. Nach ca. 5 Minuten langem Durchleiten von Dampf war das Salz entfärbt, ohne einen Eindruck auf der Platte zu hinterlassen.

Trotz der erhaltenen unzweideutigen Ergebnisse hielt ich es doch für wünschenswerth, eine etwaige Fähigkeit der Kathodenstrahlen, so stark reducirende Wirkungen auszuüben, wie die Bildung von Alkalisubchloriden, dadurch zu prüfen, dass man notorisch *leicht reducirbare Chloride* ihrer Wirkung unterwarf.

Als ein solches schien *Kupferchlorid*, $CuCl_2$, geeignet, dessen Reductionsproduct, das Kupferchlorür, $CuCl$, eine im Gegensatz

1) Einige der im folgenden untersuchten Salze und erhaltenen Resultate finden sich bereits in einer Arbeit von E. Wiedemann und Schmidt, Wied. Ann. **56**. p. 205 u. 206. 1895.

zu Alkalisubchloriden wohl definirte, stabile Verbindung darstellt und auch vom Chlorid leicht zu unterscheiden ist, da dies (in wasserfreiem Zustande) tiefbraun und löslich, das Chlorür weiss und unlöslich ist.

Die Bestrahlung ergab, dass das Chlorid seine Farbe, bis auf ein schwaches Dunklerwerden, nicht ändert und auch keine Chlorentwickelung eintritt. Das Stattfinden und Bemerkbarwerden einer solchen lässt sich jedoch bei diesem Salz höchst einfach studiren, da es durch Erhitzen unter Chlorabgabe in Chlorür übergeht. Es wurden also einige kleine Partikelchen des Chlorides, die an einer Stelle des Rohres von der übrigen Salzmenge getrennt lagen, erhitzt. Sowie die Chlorentwickelung eintrat, machte sich durch enge Schichtenbildung bei Durchgang der Entladung eine höchst auffällige Verschlechterung des Vacuums bemerklich und gleichzeitig überzogen sich sämmtliche Quecksilberoberflächen in der Pumpe mit einer matten adhärirenden Haut. Das Ausbleiben beider Erscheinungen bei der Bestrahlung der Alkalihaloide und des Cuprichlorides mit Kathodenlicht spricht entschieden gegen eine reducirende Fähigkeit des letzteren.

Es schien interessant zu sehen, ob das weisse *Kupferchlorür* durch Kathodenstrahlen etwa eine dem Chlorid ähnliche Nachfarbe annähme. Dies ist jedoch nicht der Fall, unter den Strahlen fluorescirt es schön hellgrün, ohne eine merkliche Farbänderung zu zeigen oder Gas zu entwickeln. Dies Verhalten ist deshalb auffällig, weil das Kupferchlorür im Licht bekanntlich schwarz wird (allerdings, wie ich fand, nur in feuchtem Zustand). Ich darf hier vielleicht einfügen, dass diese Lichtschwärzung nach Erfahrung meines Freundes und Kollegen Kerp im Dunkeln wieder völlig zurückgeht.

Nach dieser Erfahrung durfte man auf das Verhalten von *Chlor-* und *Bromsilber* gespannt sein, deren photographische Reaction auf Kathodenstrahlen in Gestalt von Trockenplatten zwar constatirt war, ohne dass jedoch eine etwaige chemische Sensibilisation durch die Gelatine als Ursache ausgeschlossen wäre. Dass reines und ganz trockenes Chlorsilber vom Licht nicht geschwärzt wird, ist von Baker[1]) angegeben worden;

1) Baker, Journ. chem. Soc. p. 728, 1892 (nach Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. (1) p. 1077. 2. Aufl. Leipzig 1893).

ich konnte diesen Befund nicht bestätigen, will aber dahingestellt sein lassen, ob mein Chlorsilberpräparat extremen Ansprüchen an Reinheit genügte, die Abwesenheit von Feuchtigkeit war dadurch garantirt, dass das Pulver in einem Ansatz des Bestrahlungsrohres abgeschmolzen wurde, nachdem es längere Zeit bei „Röntgenstrahlenvacuum" mit dem Phosphorsäureanhydrid-Trockenapparat der Quecksilberpumpe communicirt hatte.

Die gewöhnliche Form der aus (käuflichem, reinem) Silbernitrat direct gefällten Silberhaloide eignet sich deshalb wenig für die Bestrahlung, weil das entstehende Pulver zwar sehr fein ist, aber trotz sorgfältigen Trocknens stets „zusammenbackt", sodass beim Umschütteln eine homogene Bestrahlung nicht erzielt werden kann. Ein viel geeigneteres Präparat in Form eines ganz lockeren Pulvers erhält man jedoch, wenn man direct gefälltes *Chlor*silber[1]) in Ammoniak auflöst und aus dieser Lösung das Chlorid mit Salzsäure, das Bromid mit Kaliumbromid und Salpetersäure ausfällt. Letzteres sieht in dieser Form so gelb wie Schwefel aus.

Im Kathodenlicht wird *Chlorsilber* mit grösster Leichtigkeit verändert. Die schön grünliche Fluorescenz verschwindet mit der eintretenden tief blauschwarzen Färbung, die unter sehr intensiven Kathodenstrahlen einen Stich ins Bräunliche annimmt. Eine Rückkehr durch die Hitzewirkung intensivster Bestrahlung zur ursprünglichen weissen Farbe, wie bei den Alkalichloriden, tritt nicht ein.

Durch Bestrahlung mit Sonnenlicht im Vacuum nimmt sowohl das ursprüngliche weisse, wie das durch Kathodenstrahlen blauschwarz gefärbte Chlorsilber als Endfarbe ein erdiges Hellbraun an, was merklich verschieden (heller) ist von der durch Kathodenlicht erzeugten Färbung. Das nur mit Sonnenlicht bestrahlte Chlorsilber geht direct (ohne Umweg über das Blauschwarz) in die erwähnte Endfarbe über. Aeussere Erhitzung des durch Kathodenstrahlen gefärbten Chlorsilbers ergab in der Nähe des Schmelzpunktes eine Verfärbung nach Grau hin, die aber auch von Structuränderung herrühren mag.

---

1) Nur dieses löst sich in Ammoniak genügend leicht.

Das gelbe *Bromsilber* wird im Kathodenlicht durch Grünlich hindurch dunkelgrau, genau wie im Sonnenlicht, an der Luft oder im Vacuum. Das durch Kathodenlicht grau gefärbte Bromsilber geht sowohl unter dem Einfluss sehr intensiver (heisser) Kathodenstrahlen, wie auch durch Erwärmung von aussen in Gelb zurück und wird so nach dem Abkühlen von neuem durch Kathodenstrahlen grau gefärbt, es zeigt also, abweichend vom Chlorsilber, ein den Alkalihaloiden in dieser Hinsicht absolut analoges Verhalten.

Die Färbung der beiden Silberhaloide erfolgt unter einer allerdings merklichen, aber so geringen Verschlechterung des Vacuums und ohne merkbare Bildung einer Haut auf dem Quecksilber (vgl. Kupferchlorid), sodass eine *messbare* Entbindung von Halogen bei der Umwandlung in das schwarz bez. grau gefärbte Salz ausgeschlossen erscheint.

Das weisse *Quecksilberchlorür* (Calomel), welches im Licht schwach gelb wird, nimmt bei Bestrahlung mit Kathodenlicht dieselbe Färbung an. Es zeigt schon bei sehr schwachen Strahlen eine äusserst helle rothgelbe Fluorescenz, die sich weit über das Gebiet der von den directen Strahlen getroffenen Partien hinaus erstreckt. Bei intensiver Bestrahlung verschwindet direct unter der Kathode die Fluorescenz, die Erhitzung entfärbt das Salz wieder und zersetzt es in verdampfendes Quecksilber und Quecksilberchlorid (Sublimat), welche sich unter Hervorrufung von Newton'schen Farben an anderen Theilen der Vacuumröhre verdichten.

Es kam schliesslich zur Untersuchung *Kaliumsulfat.* Das mit sehr wenig Chlorid verunreinigte gewöhnliche Salz zeigt nach der Bestrahlung mit Kathodenlicht schwach die violette Nachfarbe des Chlorkaliums, vollständig reines Sulfat bleibt jedoch bei sehr starker hellblauer Fluorescenz anscheinend absolut unverändert. Der Eintritt der Färbung ist kaum weniger empfindlich, als die Chlorreaction mit Silbernitrat in der Lösung, sodass die erstere unter Umständen als Kriterium der Reinheit Verwendung finden kann.

Die Beziehungen zwischen Licht und Kathodenstrahlen, die sich aus den vorstehend beschriebenen Erscheinungen entnehmen lassen. sind anscheinend durchaus keine eindeutigen, wie die folgende Zusammenstellung verdeutlichen soll.

Licht verändert, Kathodenstrahlen verändern Chlorsilber, Bromsilber, Calomel;

Licht verändert nicht, Kathodenstrahlen verändern die Alkalihaloide;

Licht verändert, Kathodenstrahlen verändern nicht Kupferchlorür;

Licht verändert nicht, Kathodenstrahlen verändern nicht Kupferchlorid, Kaliumsulfat.

Ueber die Natur der durch Kathodenlicht veränderten Salze lässt sich wohl mit Sicherheit sagen, dass eine chemische Veränderung nicht vorliegt. Die physikalische Veränderung, als welche sie demnach anzusprechen wäre, ist so verschieden von anderen bekannten dieser Art, da sie nur in Hervorbringung einer Farbe und in einigen Fällen Empfindlichkeit dieser gegen Licht besteht, dass man diese physikalischen Modificationen vorläufig für ebenso räthselhaft ansehen wird, wie die sie hervorrufenden Kathodenstrahlen selbst.

Göttingen, Juli 1897.

(Eingegangen 20. Juli 1897.)

6. *Ueber den electrischen Kohlenlichtbogen; von Rudolf Herzfeld.*

1.

Die zur Herstellung eines electrischen Lichtbogens erforderliche Potentialdifferenz der beiden Electroden zerfällt in zwei Theile; einen grösseren, der von der Länge des Lichtbogens unabhängig ist, und einen kleineren, der proportional mit dieser Länge wächst. Sie variirt hauptsächlich mit der Natur der Electroden, weit weniger mit der Natur und dem Druck des umgebenden Gases. Bei Kohlenstiften, die praktisch allein als Material für die Electroden verwandt werden, beträgt die aufzuwendende Spannung 30—50 Volt; sie nimmt nach Casselmann erheblich ab, wenn man die Kohlen mit flüchtigen Substanzen tränkt.[1]) Wie der von der Lichtbogenlänge unabhängige Theil der Spannung zu erklären ist, darüber gehen die Ansichten der Forscher weit auseinander. Die drei wichtigsten Hypothesen sind folgende:

a) der Lichtbogen ist der Sitz einer thermoelectrischen Kraft, deren Richtung der des Hauptstromes entgegengesetzt ist;

b) der Strom ruft ähnlich wie beim Durchgange durch eine electrolytische Zelle eine der Polarisation verwandte electromotorische Gegenkraft hervor;

c) der Uebergang der Electricität von der Kohle zur Luft und die dabei erfolgende Zerstäubung der Electroden erfordert Arbeit, die in einem Verbrauch von electrischer Spannung ihr Aequivalent findet.

Wild[2]) schloss seine Untersuchungen an die Thatsache an, dass die positive Kohle viel intensiver und auf eine grössere Strecke hin glüht und deshalb jedenfalls eine viel höhere Temperatur hat als die negative; er erklärte dies durch einen dem Hauptstrom entgegengesetzten, von der Kathode zur Anode fliessenden Strom, der durch den Peltiereffect die

1) Casselmann, Pogg. Ann. **63.** p. 576. 1844.

2) Wild, Pogg. Ann. **111.** p. 624. 1860.

Contactstelle zwischen Kohle und Luft abkühle, die zwischen Luft und Anode erwärme. Wenn er unmittelbar nach Unterbrechung des Hauptstromes einen Stromkreis aus den Kohlen und einem Galvanometer bildete, so erhielt er einen starken Ausschlag, den er auf diesen Gegenstrom zurückführte; seine Voraussetzung zwang ihn zu der Annahme, dass die thermoelectrische Kraft zwischen Kohle und Gas etwa 100 mal so gross sei, wie die zwischen Neusilber und Kupfer.

Edlund nahm an, dass der Lichtbogen, analog einer polarisirten Zelle, der Sitz einer electromotorischen Gegenkraft sei. Um sie nachzuweisen, brachte er, ähnlich wie Wild, an den Kohlen eine Nebenschliessung an [1]), in welche er ein Galvanometer einschaltete, und schloss diesen Stromkreis durch eine Wippe, durch deren Umlegen er kurz vorher den Hauptstrom unterbrochen hatte. Die Zeit, welche zwischen dem Erlöschen des Bogens und dem Schliessen des neuen Stromkreises verrann, berechnete er zu weniger als $^1/_{80}$ Secunde. Er erhielt am Galvanometer einen Ausschlag, der auf eine noch vorhandene Gegenkraft von 18 bis 27 Volt schliessen liess. Erhitzte er mittels eines Bunsen'schen Gasbrenners die negative Kohle, so wurde der Ausschlag stärker, obwohl die Temperaturdifferenz der Kohlen geringer wurde; er schloss daraus, dass die Gegenkraft der Hauptsache nach nicht thermoelectrischen Ursprunges sein konnte.

Dass man es unter Umständen beim Lichtbogen wirklich mit Polarisationsvorgängen zu thun hat, zeigen die jüngsten Versuche von Wilson und Fitzgerald.[2]) Sie untersuchten das Verhalten des Kohlenbogens in einer Wasserstoffatmosphäre, die Kohlenwasserstoffe beigemengt enthielt, und fanden eine Ablagerung von graphitischer Kohle an der positiven Kohlenspitze, an der negativen dagegen keine Spur davon. Es lässt sich daraus auf eine Electrolyse der Kohlenwasserstoffe schliessen.

Lecher[3]) hat den Edlund'schen Versuch wesentlich vereinfacht, konnte aber dessen Resultat nicht bestätigen. Er schaltete in den Stromkreis einer Nebenschlussdynamomaschine ausser den Kohlen ein Galvanometer ein, das infolge einer

1) Edlund, Pogg. Ann. **134.** p. 250. 1868.

2) Wilson und Fitzgerald, Proc. Roy. Soc. **365.** p. 377. 1897.

3) Lecher, Wied. Ann. **33.** p. 609. 1888.

einseitigen Hemmung keinen Ausschlag im Sinne des Hauptstromes gab. Schloss er die Dynamomaschine kurz, so erhielt die Schenkelwickelung nur einen minimalen Strom, die Feldmagnete verloren ihren Magnetismus, die Maschine wurde stromlos und der Bogen erlosch fast momentan. Wäre der Lichtbogen nun der Sitz einer electromotorischen Gegenkraft, so hätte das Galvanometer abgelenkt werden müssen; dies geschah aber nicht.

Stenger[1]) prüfte die Empfindlichkeit dieser Methode dadurch, dass er 4 bis 5 Accumulatoren in den Stromkreis einschloss, die durch den Hauptstrom geladen wurden; durch Kurzschluss der Maschine erhielt er dann am Galvanometer einen Ausschlag, da der erlöschende Lichtbogen die Electricität noch leitete. Arons[2]) musste eine Batterie von 18 Volt einschalten, um einen Ausschlag am Galvanometer zu erhalten. Mir gelang es bei einer Wiederholung des Versuches auch mit dieser Spannung noch nicht, einen Rückstrom nachzuweisen. Jedenfalls hängt der Zustand des Lichtbogens unmittelbar nach dem Erlöschen wesentlich von der Zerstäubbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Kohlen ab.

V. v. Lang[3]) und Arons[4]) haben auf indirectem Wege versucht, den wahren Widerstand und die Polarisation im Lichtbogen voneinander zu trennen, und fanden nach verschiedenen Methoden für die supponirte Gegenkraft den Werth 39 bis 40 Volt; aber auch ihren Resultaten hat Stenger[5]) berechtigte Zweifel entgegengestellt.

2.

Zunächst wiederholte ich die Versuche von Wild und Edlund. Die Kohlenstäbe aus Retortenkohle von quadratischem Querschnitt (4 qmm) oder runde französische Dochtkohlen von 6 mm Durchmesser wurden in eine Duboscq'sche Bogenlampe eingesetzt; sie konnten durch eine Pohl'sche Wippe ohne

1) Stenger, Wied. Ann. **45.** p. 33. 1892.
2) Arons, Wied. Ann. **57.** p. 185. 1896.
3) V. v. Lang, Wied. Ann. **26.** p. 145. 1885.
4) L. Arons, Wied. Ann. **30.** p. 95. 1887.
5) Stenger, Die Electricitätsleitung der Gase, Winkelmann's Handbuch der Physik **3.** 1. p. 361.

Kreuzdraht mit der Accumulatorenbatterie des physikalischen Institutes von 70 Volt Klemmenspannung oder mit einem Multiplicator von grossem Widerstand und mit objectiver Spiegelablesung verbunden werden. Statt der erwarteten 30 bis 40 Volt fand ich die Spannungsdifferenz der Kohlen nach Unterbrechung des Lichtbogens zu 2 Volt oder noch kleiner.

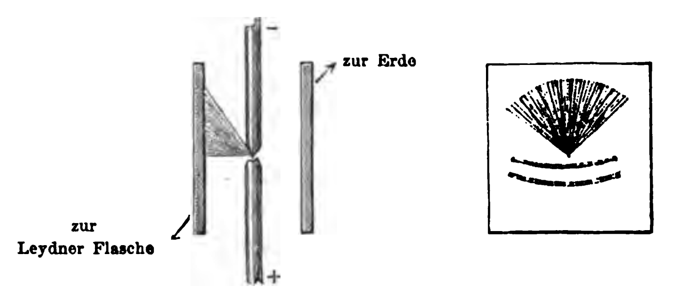
Diese Messungen könnten wegen der Leitfähigkeit der heissen Gase nach dem Erlöschen des Lichtbogens zu kleine Werthe ergeben haben. Es wurden daher die Kohlen nach der Unterbrechung des Hauptstromes durch die Pohl'sche Wippe kurze Zeit mit den Belegungen eines Glimmercondensators von 1 Mikrofarad Capacität verbunden; der Condensator wurde dann durch einen Multiplicator entladen und dadurch die Spannungsdifferenz der Kohlen gemessen. Auch jetzt fand ich sie zu höchstens 1,9 Volt. Dieser Maximalwerth wurde erreicht, wenn die Kohlen erst 3 Sec. nach Unterbrechung des Hauptstromes durch die Wippe mit dem Condensator verbunden wurden. Aber auch nach einer Zwischenzeit von 10 Sec. wurde noch eine Spannungsdifferenz von 0,67 Volt gefunden. Die Resultate wurden noch kleiner, wenn die Kohlen statt in der Duboscq'schen Lampe in isolirenden Gestellen befestigt wurden, oder wenn die Zuleitungskabel durch blanke Kupferdrähte ersetzt wurden; die beobachteten Ausschläge sind also wenigstens zum Theil auf thermoelectrische und Condensatorwirkungen zurückzuführen; dass sie mit dem Lichtbogen selbst in keinem Zusammenhange standen, beweist der Umstand, dass sie bei ruhigem und zischendem Bogen gleich waren.

Um die Spannungsdifferenz der Kohlen noch kürzere Zeit nach Unterbrechung des Hauptstromes messen zu können, wurde statt der Wippe ein Fallpendel benutzt, das bei dem Durchgang durch die Ruhelage einen Drahtbügel aus zwei Quecksilbernäpfchen aushob und dadurch den Hauptstrom unterbrach, und gleich darauf durch das Streifen einer Nadel an einem horizontal gespannten dünnen Silberdrahte die eine Kohle mit dem Aluminiumblatt eines Hankel'schen Electrometers verband, während dessen Gehäuse und die andere Kohle mit der Erde leitend verbunden waren. Die beiden wirksamen

Punkte in der Bahn des Pendels waren 1 mm voneinander entfernt, und die zwischen beiden Vorgängen verflossene Zeit wurde zu $^1/_{270}$ Sec. berechnet. Die Potentialdifferenz der Platten des Electrometers entstammte einer Accumulatorenbatterie von 185 Volt Spannung. 50 Scth. Ausschlag des Aluminiumblättchens entsprachen einer Spannungsdifferenz von 70 Volt. Trotz der kurzen Zwischenzeit konnte ich bei den Versuchen einen Ausschlag nicht beobachten.

3.

Der Lichtbogen wurde jetzt in ein electrisches Feld gebracht, das zwischen zwei parallelen Messingplatten von 6 cm Höhe und 8 cm Breite gebildet wurde; der Plattenabstand variirte zwischen 2 und 10 cm, ihre Spannungsdifferenz, die



mit einem Braun'schen Electrometer gemessen wurde, betrug 1800 Volt. Durch einen Quincke'schen Stromschlüssel konnten die Platten mit den Belegungen einer Leydener Flasche verbunden und entweder beide isolirt oder die eine von ihnen ebenso wie die zugehörige Belegung mit der Erde leitend verbunden werden. Die vom Lichtbogen ausgesandten ultravioletten Strahlen entluden den Condensator rasch, sodass zur Erhaltung eines constanten Feldes die Flasche durch eine Holtz'sche Influenzmaschine immer neu geladen werden musste. Durch die Erregung des electrischen Feldes änderten sich, innerhalb der Empfindlichkeitsgrenze eines Schuckert'schen Ampèremeters und Voltmeters, Strom und Spannung nicht. Dagegen wurden die von der Anode zur Kathode geschleuderten Kohlentheilchen stets nach der isolirten Platte hin gezogen, einerlei ob diese positiv oder negativ geladen war, und schlugen sich dort strahlenförmig nieder. Diese einseitige Bewegung

trat auch dann ein, wenn die isolirte Platte 8 cm und die zur Erde abgeleitete 0,6 cm von den Kohlen entfernt waren. Waren beide Platten isolirt, so flogen die Theilchen gleichmässig nach beiden Seiten. Auch die verhältnissmässig wenigen Kohlentheilchen, die den umgekehrten Weg von der Kathode zur Anode machten, wurden aus ihrer Bahn abgelenkt; vielleicht stammen von ihnen die schwachen Ringe, die sich auf der Platte abzeichneten. Ein durch ein Linsensystem entworfenes Bild des Lichtbogens zeigte deutlich die Ablenkung des feinen Kohlenregens.

Diese Versuche beweisen, dass die vermeintliche Gegenkraft im Lichtbogen nicht die Folge einer Polarisation der Electroden durch die abgeschiedenen festen Kohlentheilchen sein kann. Denn die Spannung änderte sich nicht mit der Zahl der Kohlentheilchen, die wirklich von der einen Electrode zur anderen gelangten.

Eine Polarisation hätte jetzt nur noch durch die gasförmigen Theile des Lichtbogens hervorgerufen werden können. Um zu untersuchen, ob das electrische Feld auch diese beeinflusste, wurde ein vergrössertes Bild von ihm durch einen Spectralapparat betrachtet, dessen Spalt senkrecht oder parallel zu den electrischen Kraftlinien stand. Eine Veränderung konnte beim Erregen des electrischen Feldes nicht nachgewiesen werden.

4.

Es wurden jetzt die näheren Umstände verfolgt, welche zur Bildung eines Pilzes an der negativen Electrode die Veranlassung geben. Nach Sylv. Thompson[1]) ist er das Characteristicum eines zischenden Lichtbogens; Ayrton[2]) dagegen weist nach, dass er auch bei ruhigem Lichtbogen auftritt, wenn dieser nur genügend kurz ist. Bei später zu beschreibenden Versuchen habe ich nun eine Ursache für die Entwickelung dieses Pilzes in dem Fehlen des zur Verbrennung der Kohle nöthigen Sauerstoffes gefunden. Die Kohlenstifte waren in Glasröhren von 18 mm Durchmesser eingeschlossen, in denen der Zuzug frischer Luft durch einen dichten Kork

1) Sylv. Thompson, Journ. of the Soc. of Arts. 1895.
2) Ayrton, The Electrician. 1895.

an einem der beiden Enden sehr eingeschränkt war. Die Kohlentheilchen flogen daher unverbrannt vom positiven Krater zur negativen Spitze herüber und lagerten sich dort ab. Dadurch blieb die Lichtbogenlänge 5 bis 10 Minuten constant und sehr klein, der Krater wurde immer tiefer, die Spitze der Kathode immer länger. Die Form des Pilzes war nun stets die eines Korkziehers. Die Vermuthung, dass diese Form unter der Einwirkung der magnetischen Kräfte entstanden sei, die von dem im Fussgestell der Lampe angebrachten Regulirungsmagneten ausgeübt wurden, liess sich durch folgende Versuche bestätigen. Ich umgab die Kathode mit einem Electromagneten, indem ich in das Glasrohr ein solches von weichem Eisen einschob und aussen durch eine Drahtspule mit vielen Windungen den Strom eines Accumulators durchleitete. Die obere Kohle war Kathode, sie ragte um 5 cm unter der Spule des Electromagneten hervor. Die Polarität des Magneten liess sich durch eine Pohl'sche Wippe vertauschen. Die Versuche ergaben nun, dass sich mit ihr auch der Drehungssinn des Korkziehers änderte; war der Südpol dem Lichtbogen am nächsten, also am unteren Ende der Spule, so entstand an der Kathodenspitze ein Linksgewinde, bei umgekehrter Polarität Rechtsgewinde. Dementsprechend entstand unter dem Einflusse des im Fussgestell der Lampe befindlichen Magneten, der dem Lichtbogen seinen Südpol zukehrte, Rechtsgewinde. Die Ganghöhe der Schraube betrug 1,2 bis 2 mm, die Anzahl der Schraubenwindungen bis zu $2^1/_2$. Waren die Kohlen bei gleicher Einhüllung durch eine Glashülle in ein einfaches isolirendes Gestell eingesetzt, so entstand ebenfalls ein faltenförmiger Pilz, ein bestimmter Drehungssinn der sich ablagernden Kohlentheilchen war aber nicht zu erkennen. Auch in freier Luft entstand unter dem Einflusse des Regulirungsmagneten der Korkzieher, wenn nur die Bedingungen für die Bildung eines Pilzes erfüllt waren. Wenn man annimmt, dass die positiv electrisch geladenen Kohlentheilchen beim Fluge von der Anode zur Kathode diese Spiralen bildeten, so bewegten sich die Kohlentheilchen entgegengesetzt der Richtung der Ampère'schen Molecularströme des Electromagneten; die Spirale war das Resultat einer zusammengesetzten rotirenden und geradlinigen Bewegung.

5.

Um zu entscheiden, ob die Temperatur der beiden Electrodenspitzen die Grösse der zur Erzeugung des Lichtbogens erforderlichen Spannung erheblich beeinflusste, versuchte ich, auch bei anderen Temperaturen als denen, die durch den gewöhnlichen in freier Luft verlaufenden Process entstehen, einen Gleichgewichtszustand des Lichtbogens zu erhalten. Hierüber existiren mehrere Versuche. Lecher[1]) erwärmte die eine der beiden Kohlen mittels Gasbrenners und beobachtete bei einem horizontalen Lichtbogen von 2 mm Länge ein Steigen der Spannung zwischen den Kohlen von 42 auf 52 Volt beim Erwärmen der Kathode, auf 48 Volt beim Erwärmen der Anode. Es scheint mir aber fraglich, ob wirklich eine wesentliche Temperaturerhöhung der Kohlen, zumal der schon auf mindestens 2000° C. erhitzten Anodenspitze, durch einen Gasbrenner zu erzielen ist. Lecher kühlte dann die Electroden ab, indem er bis nahe an die Spitzen heran Kupferdrähte um sie wickelte oder indem er die eine Kohle in ein Quecksilberbad tauchte. Das Resultat war ein Sinken der Spannung auf etwa 35 Volt. Ob dadurch die Temperatur der Spitzen beeinflusst wurde, halte ich wiederum für sehr fraglich. Im Gegensatz hierzu stehen zwei Versuche von De la Rive[2]) und Tommasi.[3]) Ersterer erhitzte Platinelectroden durch eine Weingeistflamme und konnte dann den Lichtbogen länger erhalten als sonst. Tommasi kühlte die Electroden, die aus Kupferröhren bestanden, mittels durchfliessenden Wassers ab und fand, dass dann der Lichtbogen leichter erlosch.

Ich entnahm einem Gefäss mit flüssiger Kohlensäure, die unter einem Drucke von 38 Atm. stand, durch ein dünnes Bleirohr mit Messingspitze einen feinen Strahl von gasförmiger Kohlensäure und richtete ihn gegen eine der beiden Electrodenspitzen oder gegen den Lichtbogen selbst. Die Dochtkohlen von 7 mm Durchmesser waren in die Duboscq'sche Lampe eingesetzt; ihre Potentialdifferenz wurde vor, während und nach dem Erkalten mit einem Schuckert'schen Voltmeter gemessen und ist in der folgenden Tabelle mit V_0, V_1 und V_2 bezeichnet.

1) Lecher, Wied. Ann. **33.** p. 609. 1888.
2) De la Rive, Archives **1.** p. 262. 1841.
3) Tommasi, Compt. rend. **93.** p. 716. 1881.

Tabelle 1.

Zahl der Versuche	V_0	V_1	$V_0 - V_1$	V_2	$V_0 - V_2$
		Anode (unten) erkaltet			
4	39,5 Volt	42	— 2,5	40,75	— 1,25
4	37,75	40,75	— 3,0	39,13	— 1,38
		Kathode (oben) erkaltet			
3	35,33	36,66	— 1,33	35,33	0
		Anode (oben) erkaltet			
6	37,83	41	— 3,17	39,92	— 2,09
6	35,33	39,5	— 4,17	37,83	— 2,5
		Kathode (unten) erkaltet			
5	35,8	40,4	— 4,6	38,8	— 3

Die Potentialdifferenz der Kohlen stieg also beim Erkalten der einen Spitze um 5 bis 10 Proc. Die Zunahme war grösser, wenn die Anode oben lag, und der von ihr aufsteigende warme Luftstrom der Erkaltung durch die Kohlensäure nicht entgegenwirkte. Aehnliche Versuche bei Lichtbogen mit horizontalen Electroden zeigten aus dem Grunde eine noch stärkere Zunahme der electrischen Spannung.

Tabelle 2.

Zahl der Versuche	V_0	V_1	$V_0 - V_1$	V_2	$V_0 - V_2$
		Anode erkaltet			
8	34,63 Volt	39,5	— 4,88	36,75	— 2,12
4	40,25	43,75	— 3,5	42,75	— 2,5
		Kathode erkaltet			
7	34,33	40,66	— 6,33	37,66	— 3,33

Häufig kam durch das eintretende Zischen, das unter normalen Umständen mit einer Erniedrigung der Potentialdifferenz verbunden ist, die Wirkung des Erkaltens nicht zum Vorschein. Das Regulirwerk der Lampe war bei diesen Versuchen abgestellt.

Der Vorgang, der durch den Kohlensäurestrom eingeleitet wurde, war ein doppelter. Erstens wurde durch ihn die betreffende Kohlenspitze erheblich abgekühlt; denn ein auf die noch rothglühende Spitze nach dem Erlöschen des Lichtbogens gerichteter Kohlensäurestrom brachte die Rothgluth zum Ver-

schwinden. Zweitens verdrängte die kalte Kohlensäure den guten Electricitätsleiter, die warmen Gase, und vergrösserte so den Widerstand des Lichtbogens. Diesem zweiten Umstande ist wohl hauptsächlich das Sinken der Stromstärke zuzuschreiben, das in einer folgenden Reihe von Versuchen beobachtet wurde. Die Stromstärke wurde mittels einer Gaugain'schen Bussole mit starker Kupferdämpfung und objectiver Spiegelablesung gemessen; sie nahm ab, wenn der Lichtbogen nach dem Erkalten ruhig fortbrannte; trat dagegen Zischen ein, so nahm die Stromstärke, wie auch unter normalen Umständen, zu. In die Tab. 3 sind diese letzteren Versuche, bei denen durch den Kohlensäurestrom das ruhige Brennen gestört wurde, nicht mit aufgenommen. Die Stromstärke ist in der Tabelle vor, während und nach dem Erkalten mit J_0, J_1 und J_2 bezeichnet; 1 Scthl. bedeutet 0,027 Ampère.

Tabelle 3.

Zahl der Versuche	J_0	J_1	$J_0 - J_1$	J_2	$J_0 - J_2$
Anode (unten) erkaltet; Lampe brennt mit Regulirung					
4	121 sc	115	+ 6	118	+ 3
Anode (unten) erkaltet; Lampe brennt ohne Regulirung					
3	92	69	+ 23	74	+ 18
Kathode (oben) erkaltet; mit Regulirung					
5	116	110	+ 6	114	+ 2
Bogen selbst erkaltet; mit Regulirung					
3	109	105	+ 4	107	+ 2
Kathode (unten) erkaltet; ohne Regulirung					
4	117	112	5	115	+ 2
horizontaler Bogen; ohne Regulirung; Anode erkaltet					
3	113	96	+ 17	102	+ 11

Die Abnahme der Stromstärke war wesentlich grösser, wenn das Regulirwerk der Lampe ausgeschaltet war und so dieser Abnahme kein Hinderniss entgegensetzte.

Wieder wurde ein Strahl gasförmiger Kohlensäure aus dem Ballon gegen eine der Kohlenspitzen gerichtet, während die Kohlen von einem unten verschlossenen, mit Kohlensäure gefüllten Glascylinder von 25 mm Durchmesser umgeben waren. Um von den Zufälligkeiten der Form der Electrodenspitzen

frei zu sein, wurden unmittelbar nacheinander je 5 Versuche in Kohlensäure und in Luft ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Zahl der Versuche	V_0	V_1	$V_0 - V_1$	V_2	$V_0 - V_2$
	Anode erkaltet in Kohlensäure				
5	39,8 Volt	40,4	— 0,6	40,4	— 0,6
	Anode erkaltet in Luft				
5	36,8	40,2	— 3,4	39,4	— 2,6

Die Kohlensäureatmosphäre schwächte also die Wirkung des kühlenden Gasstromes erheblich ab. Allerdings brachte es die Versuchsanordnung mit sich, dass die Temperatur der Umgebung des Lichtbogens und auch der Electroden viel höher war als in freier Luft, weil durch den Glascylinder der Abzug der erhitzten Gase behindert war.

Einen guten Einblick in die Wirkungsweise des abkühlenden Kohlensäurestromes gewährte auch folgende Methode. In den horizontalen Lichtbogen von 2 bis 3 mm Länge wurde ein Graphitstift von 1 mm Durchmesser seitlich eingeschoben, sodass er in der Mitte zwischen beiden Kohlen stand. Die Spannungsdifferenz zwischen dem Graphitstift und der positiven oder negativen Kohle wurde durch die Ablenkung eines d'Arsonval'schen Galvanometers gemessen, in dessen Stromkreis 170000 Ohm eingeschaltet waren; sie war zwischen Graphitstift und Kathode viel kleiner als zwischen Graphitstift und Anode, wie schon Lecher gefunden hat. Durch einen abkühlenden Kohlensäurestrom nahm das kleine Potentialgefälle von 6 Volt an der Kathode um 2,8 Volt = 46,7 Proc. zu, das grosse Gefälle an der Anode von 35 Volt dagegen nur um 2,1 Volt = 6 Proc. Die Wirkung der Abkühlung erstreckte sich aber ein wenig auch auf den Potentialsprung an der anderen, nicht direct abgekühlten Electrode; derselbe nahm um etwa 1 Volt zu.

Das Hauptergebniss dieser Abkühlungsversuche ist also, dass die Potentialdifferenz der beiden Kohlenspitzen durch Erniedrigung der normalen Temperaturen zunimmt, während die Stromstärke abnimmt. Wegen des annähernd gleichen Ver-

haltens von Anode und Kathode ist eine Erklärung des Potentialsprunges durch thermoelectrische Wirkungen hiernach ausgeschlossen; denn eine Vermehrung der Temperaturdifferenz hatte denselben Erfolg wie eine Verminderung. Eine Entscheidung dagegen, ob wir es hier mit einer Zunahme der supponirten Gegenkraft oder mit einer Zunahme des Uebergangswiderstandes zwischen den Electroden zu thun haben, ist aus diesen Versuchen nicht herzuleiten. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nicht nur die Temperatur der Kohlensäure, sondern auch ihre chemische Zusammensetzung die Spannungsänderungen hervorgebracht hat. Denn bei der Einwirkung eines Luftstromes, der allerdings nicht unter so hohem Drucke stand und nicht so kalt war wie die Kohlensäure, sondern nur einem Fussgebläse entnommen wurde, gelang es nicht, eine Aenderung von Stromstärke und Spannung nachzuweisen, wenn der Lichtbogen ruhig fortbrannte.

6.

Wenn der Regulirmechanismus der Duboscq'schen Lampe abgestellt war, so stieg die Potentialdifferenz der französischen Dochtkohlen von 6 mm Durchmesser bei einer Klemmenspannung der Accumulatorenbatterie von 70 Volt allmählich mit länger werdendem Lichtbogen bis auf 48 Volt; dann erlosch der Bogen; die Zeit, welche vom Stande 40 Volt bis zum Erlöschen des Bogens verging, betrug oft nur wenige Secunden, nie mehr als eine halbe Minute, im Durchschnitt 16 Secunden. Dabei glühte unmittelbar nach dem Erlöschen die Anode noch längere Zeit auf eine Strecke von 14, höchstens 16 mm, während die Kathode, die bei diesen Versuchen stets die obere Kohle war, nur an der äussersten Spitze zum Glühen kam und ihre Hitze nach dem Erlöschen fast momentan verlor. Die Enden der Kohlen nahmen jedesmal die bekannte Form an; die Kathode spitzte sich zu, die Anode bildete einen Krater. Alles dieses änderte sich erheblich, als ich durch eine oben oder unten mittels Korkes geschlossene Glasröhre das Herantreten frischer Luft an die Kohlenspitzen erschwerte oder verhinderte. Bei derselben Klemmenspannung der Batterie trat das Erlöschen des Lichtbogens erst bei 51 bis 52 Volt ein, und die Zeit von 40 Volt bis zum Erlöschen betrug 1,5 bis 2,5 Minuten. Im

ganzen brannte der Lichtbogen jetzt bis zu 10 Minuten (gegen $1^1/_2$ bis 2 Minuten), ohne dass die Kohlen einander genähert zu werden brauchten. Zum Theil kam dies jedenfalls daher, dass infolge des Mangels an Sauerstoff die oben beschriebene Pilzbildung erfolgte und daher die Lichtbogenlänge nicht wesentlich grösser wurde. Der Krater der Anode wurde viel tiefer als gewöhnlich und zeigte auf seinem Boden um den schwarzen Kern herum einen grauweissen Ring; unter dem Mikroskop erwies sich dieser als eine Anhäufung von leuchtenden Kugeln, die vielleicht durch einen Schlackenfluss aus den der Kohle beigemengten Verunreinigungen entstanden sind; am Rande zeigte der Ring zahllose, sehr feine schwarze Härchen. Die Einschliessung des Flammenbogens in eine Glasröhre hatte ausserdem zur Folge, dass die Spitzen der Electroden nach dem Erlöschen auf eine längere Strecke glühten als in freier Luft. Die Gluthzone der Anode wuchs auf durchschnittlich 19 mm und erreichte ihre höchsten Werthe bis zu 25 mm, wenn die Glasröhre von 20 mm Durchmesser unten fest verschlossen war. Bei dieser letzteren Anordnung zeigte auch die Kathode eine Gluthsphäre von 14 bis 16 mm. Der weisse Ring im Krater und die vergrösserte Gluthzone deuten auf eine erhebliche Erhöhung der Temperatur der Kohlenspitzen hin; einen Anhaltspunkt für die absolute Höhe der erreichten Temperatur gewährt die Thatsache, dass der kleinste Durchmesser der zu verwendenden Glasröhren 16 mm betrug; engere Röhren schmolzen in gleicher Höhe mit dem Lichtbogen.

Es wurde nun versucht, die Veränderungen festzustellen, welche Spannung, Stromstärke und Lichtintensität durch die höheren Temperaturen in der Glashülle erlitten. In Intervallen von 8 Secunden wurde jede dieser drei Grössen gemessen und notirt. Von ihnen war die Lichtstärke am wenigsten als Unterlage für einen Vergleich geeignet, weil ihre muthmaassliche Steigerung infolge der höheren Temperatur in der Glasröhre durch die Absorption des Glases und der auf ihm sich niederschlagenden Verbrennungsproducte des Lichtbogens verdeckt wurde: die Lichtstärke war mit Glashülle um 15 bis 20 Proc. kleiner als ohne sie, auch war sie, besonders bei unten geschlossener Röhre, starken Schwankungen unterworfen, im Zusammenhange mit dem häufig auftretenden Zischen. Die

Spannung und die Stromstärke betrugen im Durchschnitt vom Beginn des ruhigen Brennens bis zum Erlöschen des Bogens

in freier Luft	42,8 Volt	6,6 Amp.
bei oben geschlossener Röhre	44,3	6,3
„ unten „ „	45,1	5,0

Die Lichtbogenlänge war bei einem grossen Theil dieser Versuche so klein, dass die Spitze der Kathode aus dem Krater der Anode nicht herausragte.

Die unten fest und oben lose verschlossene Röhre wurde jetzt mit Kohlensäure gefüllt. Die Gluthzone vergrösserte sich auch hier. Eine Pilzbildung trat dagegen nicht ein, sondern die Kohlen brannten sehr schnell ab, sodass die Brenndauer des Bogens viel kürzer war als sonst. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass die Kohlensäure bei der hohen Temperatur in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wurde; der gebildete Sauerstoff beförderte dann die Verbrennung der Kohlen. Für die Bildung von Kohlenoxyd sprach auch ein nach dem Erlöschen des Bogens häufig auftretender blauer Lichtschein. Die Lichtstärke wurde durch die Kohlensäureatmosphäre, die also in Wahrheit aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure bestand, erheblich geschwächt. Die Spannung betrug im Durchschnitt 44,0 Volt, die Stromstärke 5,9 Ampère.

Der Gedanke, die Kohlen des Lichtbogens mit einer engen Glasröhre zu umgeben, ist während der Zeit, in welcher diese Arbeit entstand, technisch verwerthet worden.[1]) Der Erfinder, ein Hr. Jandus, dessen Lampe von einer englischen Firma in den Handel gebracht wird, umgab die Kohlen mit einer luftdicht schliessenden Glocke aus Alabasterglas und erreichte damit, dass die Kohlen dreizehnmal so langsam abbrennen wie gewöhnlich, was für manche praktischen Zwecke von Vortheil ist. Die Lichtabsorption durch die Glashülle dagegen ist, wie auch meine Versuche zeigen, sehr stark.

7.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die an der positiven Kohle auftretende grössere Wärmeproduction kein Peltier'sches Phänomen ist und nur secundär zur Erklärung des für den Lichtbogen erforderlichen Spannungs-

1) Zeitschrift Prometheus 8. p. 171. 1896.

gefälles heranzuziehen ist. Ich möchte aus den beobachteten Erscheinungen schliessen, dass an der Grenze von Luft und positiver Kohle eine Substanz von grossem Widerstande angesammelt wird, welche in ähnlicher Weise durch Joule'sche Wärme erhitzt wird, wie die dünne Wasserstoffschicht bei dem electrischen Kalischweissverfahren. Unter dem Einfluss dieser stark erhitzten Substanz verdampft die positive Kohle, um sich sofort an kälteren Stellen des Lichtbogens zu flüssigen und festen Tropfen zu condensiren. Aus diesen Kohlendämpfen würden sich die feinen Härchen am Rande des Kraters der positiven Kohle in ähnlicher Weise bilden, wie der Rauhfrost aus dem Wasserdampf der Atmosphäre, oder der Eisüberzug der Gräser in der Nähe eines Wasserfalles. Dem gegenüber muss allerdings bemerkt werden, dass Wilson und Fitzgerald[1]) auf Grund theoretischer Speculationen die Ansicht ausgesprochen haben, dass die Temperatur des Lichtbogens noch lange nicht ausreicht, um die Kohle in den gasförmigen Aggregatzustand überzuführen.

---

1) Wilson und Fitzgerald, l. c.

(Eingegangen 5. August 1897.)

7. *Bestimmung der specifischen Cohäsion für Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt; von Rudolf Herzfeld.*

1.

Quincke[1]) hat aus verschiedenen geschmolzenen Metallen grosse flache Tropfen auf einer horizontalen Unterlage ausgegossen, an den erstarrten Tropfen den verticalen Abstand *a* zwischen Kuppe und Bauch gemessen und daraus die specifische Cohäsion für die Schmelztemperatur berechnet. Die specifische Cohäsion des Quecksilbers ist 8,5 qmm. Nach seinen Messungen ist nun die specifische Cohäsion verschiedener Metalle entweder dieselbe wie die des Quecksilbers, oder sie wird aus dieser durch Multiplication mit den ganzen Zahlen 1, 2, 3 . . . 7 erhalten. Tropfen von gleichem Durchmesser und gleicher specifischer Cohäsion haben dieselbe Gestalt. Zur ersten Gruppe gehören Hg, Pb, Bi, Sb; zur zweiten Ag, Au, Pt, Sn, Cd; zur dritten Zn, Pd; die höchsten Tropfen bildet Na. Quincke hat Kupfer zur zweiten, Eisen zur dritten Gruppe gerechnet, aber es fraglich gelassen, ob nicht beide Metalle einer höheren Gruppe zuzuzählen sind, da die geringste Spur fremder Substanz oder Oxyd an der Oberfläche der Tropfen ihre Höhe verkleinert.

2.

Zur Herstellung reiner Tropfen aus Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt benutzte ich den electrischen Lichtbogen in folgender Anordnung:

Zwischen einer unteren 15 mm dicken Retortenkohle und einer oberen 6 mm dicken französischen Dochtkohle wurde ein Lichtbogen gebildet. Die untere Kohle stand mit dem positiven, die obere mit dem negativen Pole der Accumulatorenbatterie des physikalischen Instituts von 70 Volt Klemmenspannung in Verbindung. Die untere Kohle war mit einem

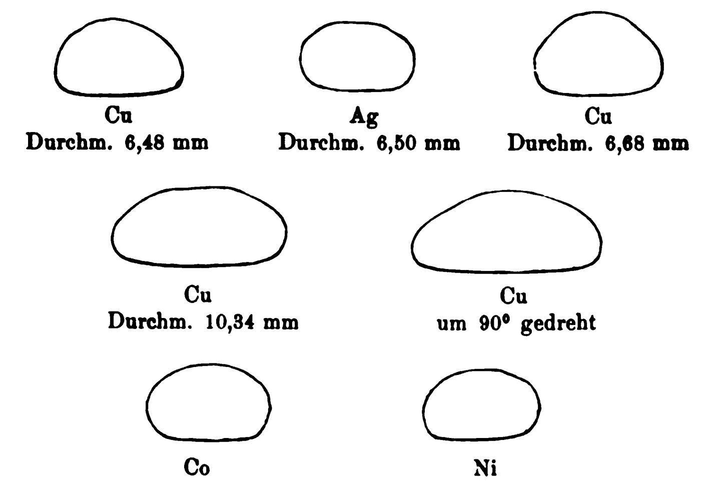
1) Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 523. 1868; 138. p 141. 1869.

schmalen Rande versehen, und auf den so gebildeten Teller wurden kleine Stücke des betreffenden Metalls gelegt. Die Kohlen wurden in eine Glasröhre eingeschlossen, die unten und oben durch einen Kork luftdicht verschlossen war. Durch jeden Kork führte ausser der Kohle ein dünnes Glasrohr, das zum Hindurchleiten eines Gasstromes diente. Die obere Kohle war durch ein etwas weiteres Glasrohr geführt und mit einem übergeschobenen Kautschuk darin befestigt; diese Anordnung gestattete bei dichtem Verschluss eine geringe Beweglichkeit nach allen Seiten, sodass der Lichtbogen über den ganzen Teller der Anode geführt werden konnte. Das Metallstück bildete den positiven Pol des Lichtbogens und schmolz bei geeigneter Führung der Kathode zu einem Tropfen zusammen. Dass das Metall zur Anode genommen wurde, hatte den doppelten Vortheil, dass so die durch den Lichtbogen entwickelte Wärme zum grössten Theile dem schmelzenden Metall zu Gute kam, und dass die Verunreinigung des Metalls durch zerstäubte Kohlentheilchen viel geringer wurde, als sie bei umgekehrter Stromrichtung geworden wäre.

Zur Bildung der Kupfertropfen wurde unten ein Strom von Kohlensäure eingeleitet, der einem Gefäss mit flüssiger Kohlensäure entnommen war. Es wurden so zahlreiche reine Tropfen erhalten. Die anderen untersuchten Metalle zeigten dagegen in einer Kohlensäureatmosphäre chemische Veränderungen, ihre Tropfen hatten keinen metallischen Glanz, im Innern bildeten sich Blasen. Dies änderte sich auch nicht, als die französische Dochtkohle durch eine reine Homogenkohle der Gebr. Siemens & Co. in Charlottenburg ersetzt wurde. Erst als statt der Kohlensäure von oben her ein Strom trockenen Wasserstoffs aus einem Kipp'schen Apparate durchgeleitet wurde, erhielt ich bessere Resultate. Beim Schmelzen der Nickel- und Kobaltstücke war besondere Vorsicht nöthig, da die Tropfen, nachdem die ganze Masse flüssig geworden und die Kathode dann schnell entfernt war, sehr oft sich aufblähten und im Innern hohl wurden; ein Zeichen dafür, dass die Gase des Lichtbogens von dem Metall absorbirt wurden oder damit chemische Verbindungen eingingen.

3.

Die erhaltenen Tropfen wurden nun mit Tropfen gleichen Durchmessers von Silber und Palladium verglichen, die im Besitz des Hrn. Prof. Quincke waren. Ausserdem wurden Luftblasen gleichen Durchmessers in Wasser erzeugt, die dieselbe Gestalt wie die Silbertropfen hatten. Die Grösse a wurde mit einem Kathetometermikroskop gemessen. Vier der grössten Kupfertropfen mit einem Durchmesser von 10—11 mm zeigten $a = 3{,}791$ mm $\pm$ 0,039 mm; die gleichen Luftblasen hatten höchstens $a = 3{,}31$ mm. Auch die Silbertropfen waren sämmtlich niedriger als die Kupfertropfen. Dagegen zeigten sowohl



die Tropfen aus Kupfer, wie die wenigen aus Eisen, Nickel und Kobalt die grösste Aehnlichkeit mit den Palladiumtropfen. An den vollkommensten wurde noch ein Vergleich mit Luftblasen von dem gleichen Durchmesser angestellt. Es ergab sich

Metall	Durchmesser	a	a bei der Luftblase von gleichem Durchmesser
Nickel	5,92 mm	2,59 mm	2,49 mm
Kobalt	7,52	3,655	3,05
Eisen	5,62	3,13	2,39

Die beigegebenen Figuren zeigen die Gestalt einiger flacher Tropfen, so wie sie mit der Camera lucida aufgezeichnet wurden. Danach ist die specifische Cohäsion der vier untersuchten Metalle Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt dreimal grösser als die des Quecksilbers, und diese Metalle sind der dritten Gruppe zuzuzählen, ebenso wie Zink und Palladium.

Mir bleibt die angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Quincke für das warme Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, die er diesen Arbeiten angedeihen liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, im Juni 1897.

(Eingegangen 5. August 1897.)

8. *Ueber das electrische Leitungsvermögen der Electrolyte für sehr schnelle electrische Schwingungen;* *von J. A. Erskine.*

1. J. J. Thomson [1]) hat die mathematische Theorie der von Leitern hervorgebrachten Schirmwirkung in schnellen Wechselfeldern behandelt und seine Resultate angewandt, um die Widerstände der Electrolyte für Schwingungszahlen von der Grössenordnung 10^8 zu vergleichen.

Zwischen einen Erreger und einen Empfänger brachte er eine Schicht des Electrolyten, deren Dicke gerade hinreichend war, um den Funken in dem Empfänger zu verhindern.

Nach der Theorie ist die Dicke, welche eine bestimmte Schirmwirkung hervorbringt, dem specifischen Widerstand des Electrolyten proportional. Die Schichtdicken, welche nothwendig sind um den Funken zu verhindern, verhalten sich also wie die specifischen Widerstände. Anstatt die Funken zu beobachten, habe ich die Abnahme der von einer magnetisirten *Prüfungsnadel* hervorgebrachten Ablenkung der Nadel eines Magnetometers beobachtet.

Diese Methode ist genauer, als die von Thomson benutzte. Wenn man zwei Dicken eines Vergleichselectrolyten ermittelt, deren eine eine etwas grössere, deren andere eine etwas kleinere Schirmwirkung als der Versuchselectrolyt hervorbringt, so erhält man durch Interpolation sehr genaue Bestimmungen.

2. *Apparate.* Der Erreger bestand aus zwei mit Kugeln versehenen Halbkreisen aus Messingdraht von 0,5 cm Durchmesser, welche zusammen einen Kreis von 27 cm Durchmesser bildeten (vgl. Fig. 1).

---

1) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **45.** 1889.

Der Durchmesser der Entladungskugeln $A A'$, zwischen denen der Funken übersprang, wenn man den Erreger mit einem Inductorium verband, betrug 1,5 cm, ihr Abstand 0,1 cm. Der Durchmesser der Kugeln $B B'$ betrug 0,9 cm, ihr Abstand 2 cm.

Der Empfänger war von derselben Grösse wie der Erreger, doch betrug der Abstand der grösseren Kugeln 0,75 cm. In die Lücke zwischen den kleineren Kugeln schaltete man eine kleine Spule von 0,5 cm Durchmesser ein und brachte die Prüfungsnadel in diese Spule. Die Windungszahl dieser Spule wurde geändert bis der Empfänger in Resonanz mit dem Erreger stand. Dies fand bei $6^1/_2$ Windungen statt.

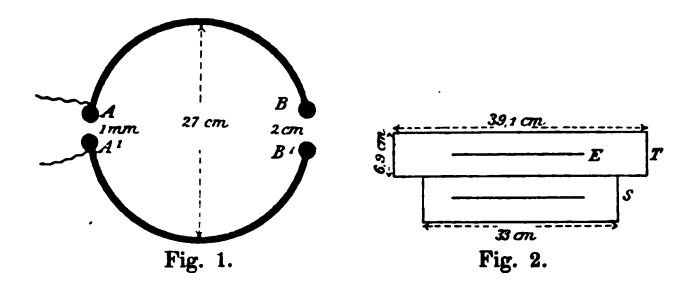


Fig. 1. Fig. 2.

Sowohl der Empfänger als der Erreger wurden auf Holzrahmen befestigt; doch wurden sie von dem Holz durch Ebonitstückchen getrennt.

Der Rahmen des Empfängers wurde mit verschiebbaren Glasstützen versehen, sodass der Abstand von dem Erreger verändert werden konnte.

Der Erreger wurde in eine mit Petroleum gefüllte Krystallisationsschale S (Fig. 2) von 33 cm Durchmesser eingetaucht [1]), da man so stärkere und beständigere Schwingungen erhält, und die Kugeln nicht so oft geputzt zu werden brauchen.

Auf diese Schale stellt man eine andere Schale T von 39,1 cm Durchmesser und 6,9 cm Höhe, deren Boden durch eine ebene Glasplatte gebildet war. Diese Schale enthielt die Electrolyte und darüber den Empfänger E.

---

1) Sarasin u. de la Rive, Compt. rend. **115.** 1892; Apt, Wied. Ann. **61.** p. 293. 1897.

Bei allen Versuchen betrug der Abstand des Empfängers vom Erreger 7 cm. Die Wellenlänge der Schwingungen betrug in Petroleum ca. 170 cm.

Sofern die Dielectricitätsconstante des Petroleums ungefähr zwei beträgt, war die Schwingungszahl ca. $1,3 \times 10^8$. Die *Prüfungsnadel* wurde auf die von Rutherford[1]) gegebene Weise aufgestellt und bestand aus 20 Stückchen von glasbartem Stahldraht von je 1 cm Länge, welche voneinander mit Firniss isolirt waren.

3. Wenn zwischen Erreger und Empfänger eine Stanniollage gebracht wurde, fand noch eine beträchtliche Wirkung auf die Prüfungsnadel statt.

Diese Wirkung wurde hauptsächlich von den Zuleitungsdrähten verursacht; denn wenn die Seiten der Schale T (Fig. 2) mit Stanniol belegt wurden, so konnte man vollständige Abschirmung dadurch bekommen, dass der Boden der Schale T mit Stanniol bedeckt ward.

Die Seiten der Schale T wurden bei allen folgenden Versuchen mit Stanniol belegt.

4. *Methode.* Nach Beobachtung der von der Prüfungsnadel hervorgerufenen Ablenkung der Nadel eines Magnetometers wurde die erstere in die Spule des Empfängers gebracht. Nach sechs Funken wurde die Ablenkung wieder beobachtet, und bei mehreren derartigen Versuchen ein Mittelwerth der Ablenkungsabnahme gefunden. Die Gründe, dass man immer sechs Funken gebrauchte, sind erstens, dass die Wirkungen der kleinen Intensitätsschwankungen theilweise eliminirt wurden und zweitens, dass die Entmagnetisirung grösser war.

Zunächst wurde eine annähernde Bestimmung der äquivalenten Dicke der Vergleichsflüssigkeit ausgeführt; dann wurden die Ablenkungsabnahmen für zwei verschiedene Dicken jener Flüssigkeit sorgsam beobachtet, deren eine eine etwas grössere, deren andere eine etwas kleinere Schirmwirkung als die bestimmte Dicke der Versuchsflüssigkeit hervorrief. Die äquivalente Dicke fand man durch Interpolation.

---

1) Rutherford, Trans. Roy. Soc. 18. Juni 1896.

Da die Entmagnetisirung für die beiden Richtungen der Prüfungsnadel dieselbe war, so war die Dämpfung sehr klein.[1])

Die Dicken der Flüssigkeiten lagen zwischen 0,2 und 1,4 cm und wurden aus dem Volumen berechnet.

Die wichtigste Fehlerquelle ist die Unbeständigkeit des Erregers.

5. Es wurden zuerst NaCl-Lösungen von verschiedenem specifischen Gewicht untersucht. Als Vergleichsflüssigkeit wurde eine Lösung von 1,109 specifischen Gewichts gebraucht. Für eine Bestimmung seien die Versuchsdata beispielsweise angeführt.

Für eine Dicke von 1,35 cm einer NaCl-Lösung vom specifischen Gewicht 1,07 betrug die Ablenkungsabnahme $117^1/_2$, für eine Dicke von 1,40 cm $114^1/_2$.

Für eine Dicke von 1 cm der Vergleichslösung ergab sich eine Abnahme von 115.

Durch Interpolation findet man, dass eine Dicke von 1 cm der Vergleichslösung dieselbe Wirkung hat, wie eine Dicke von 1,39 cm der Versuchslösung.

Die specifischen Widerstände der NaCl-Lösungen von verschiedenem specifischen Gewicht auf eine Lösung von 1,109 specifischen Gewichts bezogen sind in Tab. I enthalten. Drei Versuchsreihen sind gegeben.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate nach den von F. Kohlrausch[2]) gegebenen Temperaturcoefficienten auf 18° C. umgerechnet.

Tabelle I.

Specifisches Gewicht	Widerstand 1	Widerstand II	Widerstand III	Widerstand für Gleichstrom (nach Kohlrausch)[1])
1,035	2,44	2,55	2,52	2,44
1,07	1,25	1,25	1,39	1,36
1,109	1,00	1,00	1,00	1,00
1,19	0,75	0,80	0,77	0,77

1) Rutherford, l. c.
2) F. Kohlrausch, Wied. Electricität **1.** p. 589—595.

Tab. II giebt die Widerstände von H_2SO_4-Lösungen von verschiedenem specifischen Gewicht auf eine Lösung von 1,104 specifischen Gewichts bezogen.

Tabelle II.

Specifisches Gewicht	Widerstand I	Widerstand II	Widerstand III	Widerstand für Gleichstrom (nach Kohlrausch)[1]
1,016	—	4,55	4,59	4,95
1,033	—	2,57	2,60	2,61
1,067	1,21	1,30	1,40	1,39
1,104	1,00	1,00	1,00	1,00
1,14	0,87	0,87	0,86	0,83
1,22	0,69	0,74	0,75	0,74

Tab. III enthält die Widerstände verschiedener Electrolyte bezogen auf eine NaCl-Lösung von 1,109 specifischen Gewichts.

Tabelle III.

Electrolyte	Specifisches Gewicht	Widerstand I	Widerstand II	Widerstand III	Widerstand für Gleichstrom
NaCl	1,109	1,00	1,00	1,00	1,00
H_2SO_4	1,104	0,30	0,30	0,29	0,30
HCl	1,049	0,22	0,26	0,27	0,26
HNO_3	1,035	0,52	0,51	0,52	0,53
KCl	1,10	0,78	0,81	0,77	0,81
KCl	1,065	1,17	1,14	1,28	1,21
NH_4Cl	1,042	0,63	0,62	0,61	0,64
NaOH	1,057	0,85	0,79	—	0,79
K_2CO_3	1,192	0,82	0,80	—	0,85
KNO_3	1,133	0,94	0,92	0,94	0,92
$NaC_2H_3O_2$	1,051	3,45	3,33	3,45	3,41

6. Es wurde versucht, ob eine schlechtleitende Flüssigkeit von grosser Dielectricitätsconstante eine wahrnehmbare Schirmwirkung hervorbrächte.

Die von einer 1,2 cm dicken Wasserschicht bewirkte Schirmwirkung war nicht wahrnehmbar.

Zum Schlusse danke ich Hrn. Prof. Warburg bestens für viele Vorschläge und auch für das freundliche Interesse, welches er stets meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Berlin, Physik. Inst. der Universität, 3. Aug. 1897.

1) Kohlrausch, Wied. Electricität 1. p. 589–595.

(Eingegangen 4. August 1897.)

9. *Ueber die Absorption electrischer Schwingungen durch electroluminescirende Gase und die durch letztere ausgeübten Schirmwirkungen;* von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.

(Im Auszug mitgetheilt in den Sitzungsber. der Societas physico-medica Erlangen, 8. März 1897.)

Werden verdünnte Gase durch Ströme, die in ihrer Nähe verlaufen und deren Intensität sich schnell ändert, zum Leuchten erregt, so leuchten überwiegend die der Erregungsstelle zunächst gelegenen Theile derselben. Die weiter entfernt liegenden Theile werden durch die ersteren gegen eine Erregung *geschirmt*. Besonders deutlich tritt dies hervor, wenn man die Gase in zwei Röhren

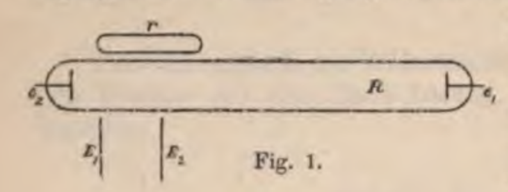


Fig. 1.

(Fig. 1) bringt, von denen die eine R der erregenden Ursache näher liegt, die andere r weiter von ihr entfernt ist. Für die Ströme eines Inductoriums ist die Erscheinung von J. Moser [1]), für die Entladungsströme von Leydener Flaschen durch J. J. Thomson [2]) untersucht worden. In beiden Fällen sind die Verhältnisse ziemlich complicirt; in dem durch electrische Schwingungen erregten Gase entwickelt sich ein an Intensität abnehmender Inductionsstrom. Die Schwingungen sind schnell gedämpfte.

Für die langsam gedämpften Schwingungen eines Lecher'schen Drahtsystems haben H. Ebert und E. Wiedemann [3]) die Schirmwirkungen eingehend untersucht, indem sie zwischen eine leicht ansprechende electrodenlose Röhre r und die Endcondensatorplatten E_1 E_2 des Lecher'schen Systems all-

---

1) J. Moser, Compt. rend. **110.** p. 397; Beibl. **14.** p. 409. 1890.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **32.** p. 321 u. 445; Beibl. **16.** p. 560. 1892.

3) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **49.** p. 43. 1893.

mählich immer weiter ausgepumpte Röhren R brachten. An den beiden Platten E_1 und E_2 entwickeln sich Kathodenerscheinungen: Kathodenstrahlen und dunkler Kathodenraum (Goldstein's zweite Kathodenschicht) Glimmlicht, während daneben im Rohr die positive Lichtsäule auftritt. Mit abnehmendem Druck dehnt sich der dunkle Kathodenraum immer weiter aus. Die Versuche ergaben nun, dass die Schirmwirkung aufhört, sobald die um die Condensatorplatten E_1 E_2 sich bildenden und in das Gas eindringenden dunklen Räume A A (Fig. 2) fast ganz oder ganz bis zur gegenüberliegenden Seite des Rohres reichten. In diesen Räumen wird von dem Condensator ausgehende Energie nicht absorbirt. In engeren Röhren R hört die Schirmwirkung früher auf als in weiteren.

Ob bei einem bestimmten Druck demnach ein Gas schirmt oder nicht, hängt also nicht allein von dem *Druck*, sondern auch von den *Dimensionen* des Rohres ab.

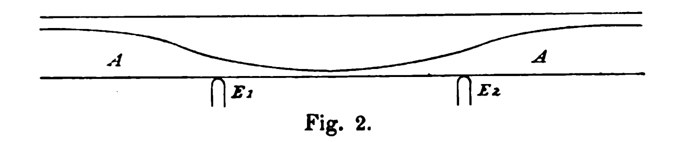


Fig. 2.

Aus der Thatsache, dass ein Gas in einer Röhre von bestimmten Dimensionen *nicht* schirmt, den Schluss zu ziehen, dass *das Vacuum ein Nichtleiter* ist, ist demnach offenbar nicht statthaft. Mit diesen Erscheinungen hängt eng zusammen die Nichterregbarkeit [1]) von verdünnten Gasen zwischen den Endcondensatorplatten.

Bei allen oben erwähnten Versuchen war aber die *erregende* Störung auch die *absorbirte*. Es schien ein besonderes Interesse zu haben, zu untersuchen, in wie weit die verschiedenen Theile eines von einem Strom S durchflossenen Entladungsrohres ein anderes gegen die Erregung durch electrische Schwingungen schirmten.

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 62. p. 182. 1897.

1. Verhalten von Gasen, die durch einen Strom zum Leuchten gebracht sind, gegen electrische Oscillationen.

Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 1):

E_1 und E_2 sind die Platten des Endcondensators eines Lecher'schen Drahtsystems. R ist ein Glasrohr mit zwei kreisrunden Electroden e_1 und e_2; dasselbe ist an eine Geissler'sche Quecksilberpumpe angesetzt. Die Electroden e_1 und e_2 sind mit einem Commutator und einem Stromschlüssel verbunden. Als Electricitätsquelle diente meist eine 20 plattige Influenzmaschine, in einzelnen Fällen eine Accumulatorenbatterie mit 1000 Elementen, die ca. 2000 Volt Spannung lieferte. Die Röhre r ist eine kleine electrodenlose Röhre, sie ist an eine Töpler'sche Pumpe unter Zwischenschaltung eines Bleirohres angesetzt, um sie in jede Lage neben R bringen zu können. Sie wird soweit evacuirt, dass sie leicht auf die Schwingungen des Lecher'schen Drahtsystems anspricht.

R ist soweit ausgepumpt, dass um e_2 als Kathode sich ein grösserer dunkler Raum ausbildet. Dann reichen auch die Räume $A A$ in Fig. 2 ziemlich weit in das Rohr R hinein, und bei Stromlosigkeit von R spricht r an. Leitet man den Strom durch R und macht man e_2 zur *Anode*, lagert sich also an e_2 die positive Lichtsäule, so erlischt r oder wird doch sehr viel dunkler; der eventuell noch vorhandene Rest von Licht in r wird ganz an R hingezogen. Wie die an die Anode grenzenden Theile der positiven Lichtsäule verhalten sich auch ihre anderen Theile, alle üben eine Schirmwirkung aus. Macht man e_2 zur *Kathode*, und stellt man r hinter den dunklen Kathodenraum, so ändert sich bei einem Oeffnen und Schliessen des Stromes kaum die Helligkeit in r, der Raum um die Kathode schirmt nicht.

Aus dem Versuche folgt: Durch den Strom zum Leuchten erregte, also electroluminescirende Gase, absorbiren, auch wenn sie dies stromlos nicht thun, auf sie treffende Schwingungen; der dunkle Kathodenraum absorbirt electrische Schwingungen nur sehr schwach. Er verhält sich hierin wie ein Nichtleiter.

Die Versuchsergebnisse erinnern an diejenigen von Burke[1]), nach denen die Lichtabsorption von fluorescenzfähigen Sub-

1) Burke, Proc. Roy. Soc. London 10. Juni 1897.

stanzen grösser ist, wenn sie fluoresciren, also selbst Licht aussenden, als wenn sie dies nicht thun.

Um möglichst vollständig die Wirkung an der Kathode allein zu untersuchen, wurde der Abstand von E_1 und E_2 möglichst klein und zwar zu 2 cm gemacht.

Der Unterschied zwischen der Schirmwirkung von Kathode und Anode liess sich dann besonders gut feststellen, wenn man die Brücke des Lecher'schen Drahtsystems von dem Hauptknoten aus so weit verschob, dass bei Zwischenschaltung der positiven Lichtsäule das Rohr r gerade erlosch. Machte man dann e_2 zur Kathode, so leuchtete es weiter.

Bei sehr niederen Drucken, wo das ganze Rohr von Kathodenstrahlen erfüllt war, schirmte dasselbe, auch wenn es vom Strom durchflossen war, nicht.

Durch die erhöhte Anregbarkeit eines Gases beim Hindurchleiten eines Stromes ist noch folgende Erscheinung bedingt: Bei so hohen Drucken, dass unter dem Einfluss der Schwingungen in R nur eine schwache Anregung stattfindet, wird r, das ziemlich weit von E_1 E_2 abstehen möge, zunächst nicht erregt, wohl aber leuchtet r auf, sobald durch R ein Strom hindurchgeleitet wird. In diesem Falle dient R als Anregeröhre für r, die nur dann wirken kann, wenn in ihr selbst eine genügend starke Erregung vorhanden ist. [1])

2. Wirkung der Kathodenerscheinungen des Hauptrohres auf die Kathodenstrahlen des Endcondensators.

Legt man die Platten des Endcondensators E_1 und E_2 an R an, so treten bei tiefen Drucken, wenn die Anregung eine hinlänglich kräftige ist gegenüber von E_1 und E_2 grüne ovale Ringe (Fig. 3a (a)) auf. Pumpt man weiter aus, so werden sie grösser und verschwinden zuletzt infolge der ungenügenden Anregung von R. Sobald man durch R den Strom schickt, entwickeln sie sich wieder intensiv bez. werden kleiner, ein Zeichen dafür, dass in dem verdünnten, stromdurchflossenen leuchtenden Gase in R von E_1 nach E_2

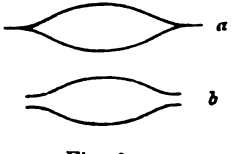


Fig. 3a.

1) Ueber die Anregbarkeit von Röhren durch andere, vgl. Wied. Ann. 49. p. 36 ff.

und umgekehrt Bewegungen gehen, die in den dunklen Räumen nicht auftreten konnten. Bei mittleren Drucken sind die E_1 und E_2 entsprechenden Ringfiguren ganz gleich, bei solchen Drucken, bei denen aus e_2 ein intensives *Kathodenstrahlenbündel* austritt, treten grosse *Unterschiede* auf. Mit abnehmendem Druck wächst der von der Kathode entferntere Ring ganz langsam wie bei einem nicht vom Strom durchflossenen Rohr, der E_1 gegenüberliegende wächst viel schneller und scheint in der Mitte entzweigeschnitten zu sein (Fig. 3a (b)), gerade als ob die von e_2 ausgehenden Kathodenstrahlen eine deflectorische Wirkung auf die von der Wand bei E_1 ausgehenden Strahlen ausübten.

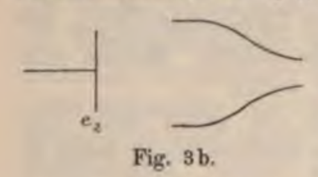


Fig. 3b.

In den meisten Fällen gestaltet sich die Erscheinung etwas weniger typisch.

Rückt E_1 nach der Kathode e_2 zu, so erscheint der grüne Ring nach e_2 zu abgeschnitten, seine Grenze rückt der Kathode nicht näher als auf 1,5 cm. Jedenfalls spielen die Deflexionserscheinungen an der Kathode eine grosse Rolle.

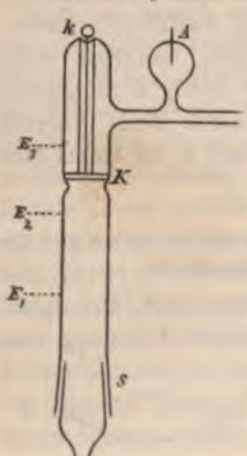


Fig. 4.

Die Erscheinung des grünen Ringes ist dann die in Fig. 3b wiedergegebene. Die beiden Begrenzungen sind stark auseinander gerückt, sie liegen 3—4 mal soweit auseinander als unter normalen Verhältnissen, wenn z. B. e_2 Anode ist.

Mit diesem eigenthümlichen Verhalten des dunklen Kathodenraumes electrischen Schwingungen gegenüber hängt auch folgende Thatsache zusammen. Ist in ein Entladungsrohr eine durchbohrte Metallplatte K (Fig. 4) eingesetzt (die Durchbohrung kann auch in Spalten bestehen wie bei dem Stuhl'schen Apparat für Canalstrahlen, und stellt man die Endcondensatoren eines Lecher'schen Drahtsytems E_2 E_3 auf beiden Seiten von K auf, so *treten*, wenn von K zu A kein Strom fliesst, unter dem Einfluss der Oscillationen an den Durch-

bohrungen kleine *Büschelchen* auf. Sobald der Strom AK geschlossen wird, sodass K Kathode, A Anode ist, *verschwinden* sie; eine Bewegung von E_2 nach E_3 kann nicht durch den dunklen Kathodenraum um K gehen.

3. Schirmwirkung von Flammen gegen electrische Schwingungen.

Nachdem sich ergeben hatte, dass verdünnte Gase, die electroluminesciren, im Stande sind electrische Schwingungen zu absorbiren, schien es von Interesse auch die Wirkung von Flammen in dieser Hinsicht zu untersuchen. Dazu wurde bei der relativen Schmalheit der schirmenden Fläche folgende Anordnung getroffen: Die verticalen Condensatorplatten wurden auf 1,4 cm einander genähert. Im Abstand von 3,5 cm stand die Röhre r aber vertical; zwischen R und r waren zwei Schirme aufgestellt, zunächst an R ein Glimmerschirm, davon im Abstand von 2,2 cm ein Asbestschirm. Zwischen beiden brannte die Flamme; der Glimmerschirm diente, um ein Ableiten von E_1 und E_2 durch die Flamme zu hindern, der Asbestschirm zum Schutz der Röhre r. Da bei der relativ grossen Entfernung der Röhre und ihrer kleinen Ausdehnung in der Richtung der Potentialschwankungen ihre Erregung nur schwierig erfolgte, so wurde etwas Quecksilber in sie hineingebracht und erwärmt. Dadurch wurde die Empfindlichkeit in hohem Grade gesteigert.

Die Versuche ergaben: *Weder ein Fischschwanzbrenner, noch ein Bunsenbrenner für sich, noch ein Bunsenbrenner, der durch verdampfendes Chlornatrium, metallisches Natrium oder Chlorlithium intensiv gefärbt war, schirmten in irgend merklicher Weise.*

4. Schirmwirkungen gegen electrostatische Kräfte.

Von verschiedenen Seiten ist eine Schirmwirkung von leuchtenden Gasen gegen electrostatische Einflüsse angenommen worden, um z. B. die Nichtbeeinflussung von Kathodenstrahlen etc. durch genäherte geladene Körper zu erklären. Wir haben im Anschluss an die obigen Versuche hierüber eine Reihe von Beobachtungen angestellt.

Ein 2 cm weites und 30 cm langes Entladungsrohr R war horizontal aufgestellt. Unterhalb desselben befand sich etwa im Abstand von 0,5 cm die Kugel E eines empfindlichen

Goldblattelectroskopes. (Eine Divergenz der Blättchen um 40 mm entsprach etwa 560 Volt.)

Ueber die Röhre *R* wurden horizontal, parallel zu ihrer Axe, im Abstand von 0,5 cm geriebene (positive) Glasstäbe und (negative) Harzstäbe gehalten.

Dabei ergab sich bei nicht sehr weit getriebener Verdünnung, dass stets, wenn man zunächst über die stromlose Röhre den electrisirten Körper hielt, mochte er + oder − sein, der Ausschlag des Electrometers etwa auf die Hälfte zurückgeht, sobald der Strom geschlossen wird. Genaue B-stimmungen lassen sich natürlich nicht ausführen.

Danach schirmt also eine stromdurchflossene Röhre gegen electrostatische Kräfte und zwar dadurch, dass in ihr unter dem Einfluss des electrischen Feldes electrische Ladungen der Rohrwand entstehen, welche die Wirkung des electrisirten Körpers aufheben.

Dem entspricht auch, dass, wenn man den Strom wieder öffnet, die Electroskopblättchen nicht wieder auseinandergehen, die Electricitäten bleiben auf der Glaswand; entfernt man aber den Glas- bez. Harzstab und nähert man ihn wieder, so gehen die Blättchen wieder stark auseinander. Die an den Wänden angehäuften Electricitäten haben sich, als der Glasstab sie nicht beeinflusste, durch die Elektroden entladen. [1])

Die Ladungen an den Wänden rühren wahrscheinlich von einem *Transversalstrom* her. Für Potentialgradienten von wenigen Volt tritt ja in electroluminescirenden Gasen bereits ein Strom auf. Ein solcher Potentialgradient ist aber zwischen dem geriebenen Glasstab und der Electroskopkugel, die sich ca. 3 cm voneinander befanden, sicher vorhanden. Das Potential des Glasstabes betrug mindestens 4000 Volt, denn so hoch erwies sich die Spannung an einem F. Braun'schen Electroskop, als der Glasstab mehrmals über den Kopf desselben bewegt wurde.

Ist das Rohr soweit *ausgepumpt*, dass deutliche Kathodenstrahlen auftreten, so divergiren die Goldblättchen auch ohne

1) *Anm.:* Je nach den Umständen bleiben aber mehr oder weniger grosse Electricitätsmengen von einem Versuche zum andern auf den Wänden; um übereinstimmende Resultate zu erhalten, muss man zwischen je zwei Beobachtungen das Rohr mit einem Bunsenbrenner erwärmen.

Annäherung eines electrisirten Körpers von selbst, bei Annähern von Siegellack fallen sie zusammen, bei Annähern von Glas gehen sie auseinander. Es muss also freie *positive* Electricität im Rohr vorhanden sein. Abgesehen von den Betrachtungen von E. Wiedemann[1]) und den Versuchen von E. Warburg[2]) wird ja auch wenigstens in der Nähe der Kathode jeder von Kathodenstrahlen getroffene Körper *positiv*[3]), aus ihm treten Kathodenstrahlen aus.

Die bei Annäherung von geladenen Leitern in einem electroluminescirenden Gase auftretenden Transversalströme müssen jedenfalls bei der Erklärung der von G. Jaumann[4]) beobachteten Ablenkung Kathodenstrahlen durch geladene genäherte Leiter berücksichtigt werden. Dafür sprechen auch die neuen Versuche von K. E. F. Schmidt[5]). Dasselbe gilt für die Erklärung der entsprechenden Bewegungen der positiven Lichtsäule.[6])

Resultate.

1. Durch den Strom zum Leuchten erregte electroluminescirende Gase absorbiren, auch wenn sie dies stromlos *nicht* thun, auf sie treffende electrische Schwingungen; der dunkle Kathodenraum absorbirt electrische Schwingungen nur sehr schwach. Er verhält sich hierin wie ein Nichtleiter.

2. Auf die an einem Lecher'schen Endcondensator erzeugten Kathodenerscheinungen übt die Kathode eines stromdurchflossenen Rohres und die von denselben ausgehenden Kathodenstrahlen eine deflectorische Wirkung aus.

3. Flammen, sei es mit oder ohne Metalldämpfe schirmen *nicht* gegen electrische Schwingungen.

4. Electroluminescirende Gase schirmen wahrscheinlich infolge von Transversalströmen gegen electrostatische Kräfte.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 777. 1883.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **44.** p. 1. 1892.

3) Vgl. z. B. W. Crookes, Beibl. **15.** p. 726. 1891.

4) G. Jaumann, Wied. Ann. **59.** p. 252. 1896 und E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **61.** p. 514. 1897. Gegen deren Ausführung hat sich neuerdings G. Jaumann gewendet.

5) K. E. F. Schmidt, Abhdlgen. der naturf. Gesellsch. Halle 1897.

6) Vgl. neben den älteren Arbeiten z. B. R. Hildebrand, Wied. Ann. **59.** p. 906. 1896.

(Eingegangen 17. Juli 1897.)

10. *Einfluss der Canalstrahlen auf die electrischen Eigenschaften von Entladungsröhren;* von *E. Wiedemann und G. C. Schmidt.*[1])

Von Hrn. Goldstein[2]) ist bekanntlich nachgewiesen worden, dass die sogenannte erste Kathodenschicht aus einer besonderen Art von Strahlen, er nennt sie *Canalstrahlen*, besteht. Diese lassen sich nach ihm sehr gut isoliren, wenn man die Kathode durchlöchert und diese auf beiden Seiten von verdünntem Gase umgeben ist.

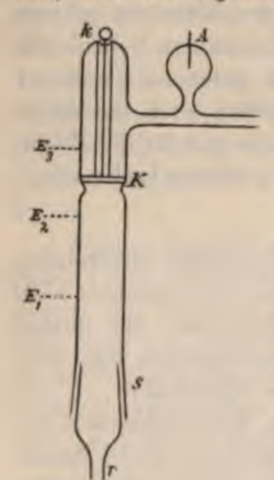


Fig. 1.

Ist etwa in dem von Stuhl in Berlin in den Handel gebrachten Apparat (Fig. 1) A die Anode, K die Kathode, die aus einem mit Schlitzen versehenen Aluminiumblech besteht, so treten nach rückwärts in das gegen s hin gelegene Rohr R aus den Schlitzen der Kathode die Canalstrahlen aus.

Bequemer ist zu ihrer Erzeugung folgende Anordnung (Fig. 2), die sich sehr gut bewährt hat.

A und B sind Glasröhren von passender Weite (wir haben sie von circa 2 cm Weite benutzt), die an dem einen Ende umgekröpft sind. Zwischen A und B wird ein Drahtnetz, ein durchbohrtes Blech K etc. gekittet, p geht zur Pumpe. Macht man dann a_1 zur Anode, K zur Kathode, so treten nach B bei passendem Druck Canalstrahlen aus. Will man nur diese untersuchen, so schmilzt man B zu oder ver-

1) Zum Theil mitgetheilt in den Sitzungsberichten der physik. med. Societät zu Erlangen, 8. Mai 1897.

2) E. Goldstein, Berliner Sitzungsberichte **39.** p. 691. 1886. In neuerer Zeit sind die luminescenzerregenden und andere Eigenschaften der Canalstrahlen von W. Arnold, Wied. Ann. **61.** p. 325. 1897, untersucht worden.

sieht es am Ende mit einem Schliff. Bei einigen Versuchen sollte auch durch B ein Strom geleitet werden, dann war in B eine Electrode a_2 eingesetzt, K dient dann für beide Stromkreise als Kathode.

Bei anderen Versuchen sollten in beiden Röhren getrennte Anoden und Kathoden benutzt werden, dazu wurde die Anordnung Fig. 3 getroffen. K_1 und K_2 sind Drahtnetze. Bei der Stuhl'schen Röhre bildeten die Canalstrahlen einen Hohlcylinder, da die Kathodenstrahlen einen solchen bilden. Sowohl von der den Zuleitungsdraht in K umgebenden Glasröhre, die zur Kathode wird, wie von der Aussenwand werden

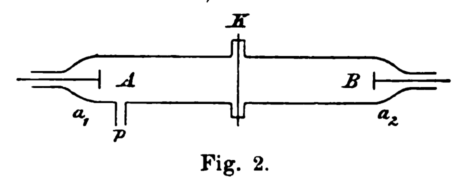


Fig. 2.

die Kathodenstrahlen nach dem Innern des Gasraumes gedrängt und müssen so einen Hohlcylinder bilden. Bei den

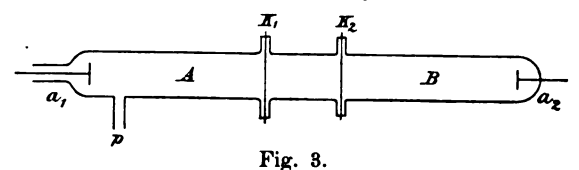


Fig. 3.

Anordnungen Fig. 2 und 3 bilden dagegen die Canalstrahlen in B einen ganz schmalen Kegel.

Bei dem Apparat Fig. 1 ist ausserdem eine vollständige Berührung von K mit der Glaswand nur schwer zu erzielen, dann gehen auch positive Bewegungen auf die nach r zu gelegene Seite von K und die Canalstrahlen sind von Kathodenstrahlen überlagert. Dieser Uebelstand fällt bei den anderen Anordnungen fort.

Je enger die Röhren A und B sind, um so früher bilden sich die Kathodenstrahlen und die Canalstrahlen aus.

Schirmwirkung von Gasen, die von Canalstrahlen durchsetzt werden.

E_1 und E_2 seien in Fig. 1 die Endcondensatorplatten des Lecher'schen Drahtsystemes, die Versuchsanordnung bei An-

wendung der Röhren (Fig. 2 und 3) statt der Stuhl'schen ist eine ganz entsprechende. Neben Hauptröhre R wurde eine empfindliche Röhre ϱ gelegt und R soweit evacuirt, dass unter dem Einfluss der Schwingungen R nur schwach, ϱ dagegen hell leuchtet. Sobald der Strom von A als Anode nach K als Kathode geht, sodass in R Canalstrahlen eindringen, erlischt ϱ, bez. das in ϱ enthaltene Licht wird ganz nach R hingezogen. Macht man K zur Anode, A zur Kathode, so tritt infolge der stets von K nach R hingehenden Bewegungen, die auch Lichterscheinungen hervorrufen, eine schwache Schirmwirkung ein, doch ist diese geringer als wenn die Canalstrahlen wirken.

Die Versuche müssen mit einiger Vorsicht angestellt werden, da eventuell die in R absorbirten Schwingungen selbst wieder das Rohr ϱ anregen.

Ist das Rohr R stromlos und soweit evacuirt, dass kaum noch eine Anregung stattfindet, dann sind die (vgl. weiter oben) erwähnten grünen Ovale sehr gross, wird der Strom geschlossen, so werden die Ovale klein und hell, gerade wie wenn der Druck und damit die Anregbarkeit, also die Absorption der Schwingungen, erhöht wird.

Aus den Versuchen folgt: *Gase, die von Canalstrahlen durchsetzt werden, schirmen, d. h. sie absorbiren electrische Schwingungen.*

Herabsetzung des Entladungspotentiales durch Canalstrahlen.

Da die Canalstrahlen im Stande sind, electrische Schwingungen zu absorbiren, so erschien es wahrscheinlich, dass sie auch im Stande wären, das Entladungspotential an der Kathode herabzusetzen.

Die ersten Versuche wurden mit dem Rohr Fig. 2 angestellt. Es wurde weit evacuirt und zunächst von einer 20 plattigen Influenzmaschine ein Strom zwischen a_2 und K hindurchgeleitet, sodass deutlich grünes Licht an den Wänden und der dunkle Raum auftrat. Sobald zwischen K und a_2 der Strom einer zweiten Influenzmaschine hindurchgeschickt wurde, verschwand das grüne Licht und das durch eine nebengeschaltete Funkenstrecke gemessene Entladungspotential sank stark. Es wurde dies auf eine Einwirkung der Canalstrahlen zurückgeführt.

Da man bei dieser Anordnung aber nicht sicher war, dass die Ströme in A und B vollkommen voneinander unabhängig waren, wurde das Rohr Fig. 3 benutzt. An den Drahtnetzen K_1 und K_2 treten Canalstrahlen auf, sobald sie zu Kathoden gemacht werden, die entsprechenden Anoden sind a_1 bez. a_2. Diese Canalstrahlen pflanzen sich durch den Raum zwischen K_1 und K_2 fort und durchsetzen dann die Maschen von K_1 bez. K_2. Die Potentiale wurden durch ein parallel zu den Röhren geschaltetes Funkenmikrometer mit Kugeln von 3 cm Durchmesser bestimmt.

Für die Entladungspotentiale ergaben sich bei drei aufeinanderfolgenden immer niedrigeren Drucken

Ohne Canalstrahlen	Π_0	6000	14400	19500
Mit Canalstrahlen	Π_m	1500	3400	3800.

Durch die die Kathode durchsetzenden Canalstrahlen wird demnach das Entladungspotential in hohem Grade herabgedrückt.

Als das Entladungspotential in B untersucht wurde und K in A zur Anode gemacht wurde, war kaum eine Beeinflussung zu bemerken.

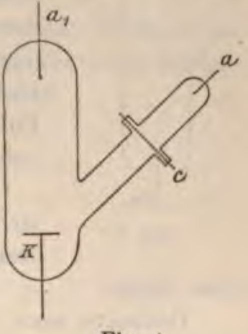


Fig. 4.

Die beobachtete Wirkung rührt also von den Canalstrahlen her.

Auch Canalstrahlen, die von vorn auf eine Kathode fallen, setzen das Entladungspotential herab. Zum Nachweis diente der Apparat Fig 4, c ist ein Drahtnetz, a die ihm zugehörige Anode. K ist die Kathode, a_1 die ihr zugehörige Anode; neben a_1 und K wird ein Funkenmikrometer geschaltet. Fallen die von c kommenden Canalstrahlen auf K, so sinkt das Entladungspotential in hohem Maasse.

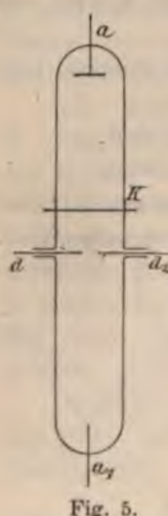
Transversalentladungen in Canalstrahlen.

Zu den Versuchen diente der Apparat Fig. 5, K ist eine Kathode aus Drahtnetz, a und a_1 können als Anoden dienen. d_1 und d_2 sind die Zuleitungen für die Transversalentladung, sie sind entweder mit den Polen einer grossen zwanzigplattigen Influenzmaschine, einer grossen Accumulatorenbatterie oder eines einzigen Accumulators verbunden.

Bei Anwendung der Influenzmaschine war zu d_1 und d_2 noch eine Funkenstrecke parallel geschaltet.

Geht ein Strom von a zu K, so treffen auf $d_1\,d_2$ Canalstrahlen.

a) Versuch mit der *Influenzmaschine.* Die Drähte d_1 und d_2 waren bei einem ersten Versuche nicht bis zur Spitze mit Glas bedeckt, sodass an sich das Entladungspotential Π nicht sehr hoch war; selbst bei niedrigen Drucken ist die Anode nicht ganz vom dunklen Kathodenraum umhüllt.



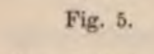


Fig. 5.

Bei einem niedrigen Druck ist das Entladungspotential ohne Canalstrahlen

$$\Pi_0 = 17\,000 \text{ Volt},$$

mit Canalstrahlen

$$\Pi_m = 4000 \text{ Volt}.$$

Aber selbst wenn der Abstand der Kugeln des Mikrometers unter 0,1 mm betrug, war noch an dem positiven Drahte d_1 positives Licht zu sehen, sodass also noch bei einem Potentiale von 600 Volt und weniger eine Entladung eintritt.

Beim Auftreffen der Canalstrahlen zog sich der die Kathode d_2 umgebende dunkle Raum sehr stark zusammen und zwar auf allen Seiten.

Bedeckte man d_1 und d_2 bis zur Spitze mit Glas und schob sie so nahe aneinander, dass der dunkle Raum der Kathode die Anode umhüllte, wodurch das Entladungspotential sehr stark erhöht wird, so trat der Einfluss der Canalstrahlen noch deutlicher hervor.

b) Versuche mit einer *galvanischen Batterie.* Bei Anwendung eines ziemlich unempfindlichen Galvanometers liessen sich bei 250 Volt starke Transversalströme von 0,01 Amp. bei Gegenwart von Canalstrahlen nachweisen. Sie waren wesentlich stärker, als wenn man etwa den Strom zwischen K und a_1 übergehen liess und entweder K zur Anode oder Kathode machte, sodass der Transversalstrom durch die positive Lichtsäule bez. die Kathodenstrahlen ging.

Durch die Canalstrahlen gehen also Transversalentladungen mit grosser Leichtigkeit hindurch.

c) Versuche mit *einem Accumulator*. In den Stromkreis war ein Accumulator von ca. 2 Volt Spannung und ein empfindliches Galvanometer eingeschaltet. Bei Auftreffen der Canalstrahlen ging ein Strom von 10^{-5} Amp. durch dasselbe.

Dass auch *statische Ladungen* in hohem Grade durch Canalstrahlen zerstreut werden, haben die Versuche von W. Arnold [1]) ergeben.

Resultate.

1. Gase, die von Canalstrahlen durchsetzt werden, schirmen, d. h. sie absorbiren electrische Schwingungen.

2. Canalstrahlen, die eine Kathode treffen, setzen das Entladungspotential in hohem Grade herab.

3. Durch Canalstrahlen gehen Transversalentladungen mit grosser Leichtigkeit hindurch.

In vieler Hinsicht verhalten sich unter dem Einfluss von Canalstrahlen luminescirende Gase, wie solche, die durch electrische Entladungen zum Leuchten gebracht sind.

1) W. Arnold, l. c. p. 327.

(Eingegangen 17. Juli 1897.)

11. *Leitungswiderstand und specifische Wärme einiger Eisenoxyde und Eisensulfide; von Anton Abt.*

(Vorgetragen in der naturw. Abth. der med.-naturw. Section des Siebenbürger Museumvereins, 27. November 1896.)

Viele der physikalischen Eigenschaften der Metalloxyde und Sulfide, namentlich die magnetischen und thermoelectrischen, ferner die Leitungsfähigkeit und die specifische Wärme der massigen, nicht in Krystallen vorkommenden Mineralien, welche oft von hervorragender Bedeutung und daher charakteristisch für die betreffenden Mineralien sind, wurden bisher entweder gar nicht oder nur wenig, und meist nur qualitativ, selten aber quantitativ bestimmt.

Mit der Untersuchung des natürlichen und künstlich erzeugten Magnetismus der Eisenerze seit Jahren beschäftigt, hatte ich für diese Untersuchungen aus verschiedenen Fundorten Ungarns viel Material gesammelt. Um dieses gehörig zu verwerthen, entschloss ich mich, ausser den magnetischen auch andere physikalische Eigenschaften desselben zu untersuchen und numerisch zu bestimmen.

Ich erlaube mir zunächst die Versuchsresultate mitzutheilen, welche ich bezüglich der Leitungswiderstände und specifischen Wärmen einiger Eisen- und Nickelerze erhalten habe.

Leitungswiderstände.

Die Messung der Leitungswiderstände dieser Mineralien wurde mit einem Universalgalvanometer von Siemens ausgeführt, dessen Construction bekanntlich auf die Wheatstone'sche Brücke gegründet ist und daher grosse Genauigkeit der Bestimmung ermöglicht. Die untersuchten Mineralien waren frei von Rissen und Sprüngen, sodass daraus vierseitige Prismen mit scharfen Kanten und gleichem Querschnitt geschnitten werden konnten. Diese Prismen, deren Längen und Querschnitte genau gemessen wurden, legte ich zwischen zwei Blei- oder Kupferplatten, an denen dicke kurze Kupferdrähte an-

gelöthet waren; dann wurden die Platten mittels einer geeigneten Schraubenpresse aneinander gedrückt, bis ein guter Contact mit den Endflächen der Prismen erreicht wurde.

Nachdem die Kupferdrähte und die Pole der Stromquelle mit dem Universalgalvanometer verbunden waren, begann die Messung, bei welcher der Strom eines oder mehrerer Daniell'scher Elemente benutzt wurde. Bei jeder Messung wurde der Druck solange gesteigert, bis ein guter Contact und ein möglichst constanter Widerstand erreicht wurde. Jede Messung wurde wegen der dabei beobachteten unvermeidlichen Schwankungen der Magnetnadel infolge der Peltierwirkung 10, 15 bis 20 mal wiederholt und aus sämmtlichen Werthen das Mittel genommen. Bei dem grossen Widerstande dieser Körper konnte der sehr geringe Widerstand der Endplatten und der Zuleitungsdrähte vernachlässigt werden.

Der Grad der Uebereinstimmung der einzelnen Beobachtungsresultate ist aus der Tabelle I ersichtlich, in welcher α die an der äusseren Kreistheilung auf der A- oder B-Seite abgelesene Bogenlänge des im Kreise gespannten Platindrahtes vom Nullpunkte bis zu jener Stelle des beweglichen Contactes bedeutet, bei welcher die Nadel sich genau auf Null einstellte; m ist der im andern Brückenzweige eingeschaltete,

$$\frac{150 \pm \alpha}{150 \mp \alpha} m$$

der zu bestimmende Widerstand in Ohmeinheiten, wobei das obere Vorzeichen der zweiten Glieder für A, das untere für B giltig ist.

Tabelle I.

Mineral	m	α	$\frac{150 \pm \alpha}{150 \mp \alpha}$	Mittel
Chalkopyrit	10	129,2 B	0,742	0,762
	10	129,2 „	0,742	
	10	128,5 „	0,770	
	10	128,4 „	0,774	
	10	128,6 „	0,766	
	1	20,6 „	0,758	
	1	20,2 „	0,763	
	1	19,7 „	0,768	
	1	19,7 „	0,768	
	1	19,5 „	0,770	

Mineral	m	α	$\frac{150 \pm \alpha}{150 \mp \alpha}$	Mittel
Magnetit	100	91,8 *A*	413,8	417,6
	100	92,4 „	421,0	
	100	92,2 „	419,0	
	100	92,2 „	419,0	
	100	92,4 „	421,0	
	1000	61,8 *B*	416,2	
	1000	62,0 „	415,0	
	1000	62,0 „	415,0	
	1000	61,5 „	418,0	
	1000	61,5 „	418,0	

Wie ersichtlich, beträgt die grösste Abweichung der einzelnen Beobachtungsresultate vom Mittel bei dem Magnetit nur 0,9 Proc. und bei dem Chalkopyrit 2,3 Proc. Eine grössere Uebereinstimmung konnte aus dem angeführten Grunde nicht erreicht werden. Mit derselben Genauigkeit von 1—2 Proc. sind alle Widerstände bei einer Temperatur von nahezu 20° C. bestimmt. Die erhaltenen, in Ohm ausgedrückten Widerstände wurden aus den bekannten Maassen der Prismen und Cylinder unter der Voraussetzung, dass der Widerstand in allen Schichten der Prismen derselbe ist, auf 1 cm³, d. i. auf 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt reducirt. Die so reducirten Widerstände (w), sowie die direct gemessenen (r) habe ich in der Tabelle II zusammengestellt, in welcher auch die Längen- und Querschnitte der Prismen, erstere in Centimetern, letztere in Quadratmillimetern, sammt den Fundorten der Mineralien angegeben sind.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass verschiedene Exemplare desselben Minerals von demselben Fundorte bei gleicher Länge und gleichem Querschnitt und auch gleichem Eisengehalt oft sehr verschiedene Leitungsfähigkeit haben. So ist z. B. bei den Magnetitprismen M_1, M_2, M_9 der Widerstand von M_9 mehr als 695 mal grösser, als der von M_1. Bei den kreisförmigen Magnetitplatten M_3, M_4, M_5 ist der Widerstand von M_5 15,9 mal grösser, als der von M_3. Die Widerstände der zwei Pyrrhotitprismen sind schon weniger voneinander verschieden.

Tabelle II.

Name	Fundort	Länge	Querschn.	r	w
der Mineralien		der Prismen			
Nickelerz N_1	Dobsina	4,961	28,136	0,069	0,0032
„ N_2	„	9,970	172,922	0,043	0,0074
Pyrrhotit P_1	Alsó Jára	10,310	196,000	0,044	0,0084
„ P_2	„	10,030	196,000	0,052	0,0102
Chalkopyrit	Oláhlápos	14,600	196,000	0,758	1,0176
Pyrit	Felsöbánya	0,375	317,800	1,085	9,2000
Magnetit M_1	Moravitza	14,596	196,000	52,560	7,0600
„ M_2	„	14,610	196,000	80,250	10,7600
„ M_3	„	0,086	295,333	2,860	97,8900
„ M_4	„	0,083	259,339	12,451	387,6400
„ M_5	„	0,082	257,732	45,608	1433,5100
„ M_6	„	9,948	193,000	8550,000	1684,5500
„ M_7	„	4,981	23,619	36500,000	1714,7100
„ M_8	„	16.630	201,640	36500 +	4400 +
„ M_9	„	14,590	196,000	36500 +	4900 +
Hämatit H_1	Moravitza	4,987	24,682	29000,000	1430,5200
„ H_2	Kakukhegy (Hargitta)	0,115	54,780	1309,182	6214,6400
„ H_3	Moravitza	14,475	177,956	36500 +	6500 +
Siderit	Dobsina	10,000	196,000	36500,000	7154,0000

Diese grossen Unterschiede der Leitungsfähigkeiten der von mir untersuchten Magnetitexemplare, die sämmtlich von feinkörniger Structur und frei von Rissen und Sprüngen sind, und sehr nahe denselben Eisengehalt haben, verursacht hauptsächlich die darin vorkommende Kieselsäure, da der Widerstand des Quarzes in der Richtung der Hauptaxe bei 20° C. 1255×10^{18} Ohm beträgt. Backström fand den Widerstand eines Magnetits aus Schweden bei 40° C. 516×10^{-5} Ohm.

Nach Landolt's und Backström's Tabellen ist der Widerstand eines norwegischen Hämatits in der Richtung der Hauptaxe bei 0° 0,856 Ohm. Bei den von mir untersuchten Hämatitexemplaren beträgt derselbe bei H_1 1430, bei H_3 mehr als 6500 Ohm.

Auch ergiebt sich aus dieser Tabelle, dass der Widerstand dieser Magnetite bei gleicher Grösse und Form den der

Pyrrhotite bedeutend übertrifft, obwohl letztere weniger Eisen enthalten als erstere; es ist z. B. der Widerstand von M_6 194 318 mal grösser, als der von P_1 und 164 423 mal grösser, als der von P_2. Die Ursache mag in dem etwas grösseren Kieselsäuregehalt des Magnetits liegen, wie aus der hier folgenden, durch Dr. Géza Nyiredy ermittelten chemischen Zusammenseszung dieser Mineralien ersichtlich ist,

Magnetit aus Moravitza.		Pyrrhotit aus Unter-Jára.	
SiO_2	5,72	SiO_2	4,42
Fe	68,10	Fe	57,68
O	25,93	O	37,66
	99,75		99,76

Da der Magnetit in dem sehr reichhaltigen Marovitzaer Eisenerzlager in grossen Massen von gleichförmiger Structur und frei von Rissen und Sprüngen vorkommt, und daraus Prismen von 10—20 cm Länge und etwa 1—3 cm² Querschnitt leicht und scharf geschnitten werden können, so würde er sich zur Herstellung von Etalons für grosse Widerstände eignen, wie solche häufig nöthig sind. So hat z. B. das Magnetitprisma M_6 von 10 cm Länge und 14 mm Seitenlänge im Quadrat einen Widerstand von 8550 Ohm, das kleine Prisma M_7 (5 cm Länge und 25 mm² Querschnitt) einen solchen von 36 500 Ohm, und M_8, M_9 einen noch grösseren.

Ausser den in der Tabelle II angeführten, in derben Massen vorkommenden Mineralien habe ich noch die Widerstände folgender Krystalle bestimmt:

	l	q	r	w
Pyrit (Hexaederform) aus Dognacska	0,83	0,82	7,680	7,578
Magnetit (Dodekaederform) aus Moravitza	1,29	0,448	1437,660	411,700

wo l die Länge in Centimetern, q den Querschnitt in Quadratcentimetern, r den gemessenen, w den auf 1 cm³ umgerechneten Leitungswiderstand in Ohmeinheiten bedeutet.

Specifische Wärme des Magnetits, Hämatits, Pyrrhotits und Nickelerzes.

Hr. Jepure hat auf meine Veranlassung die specifische Wärme dieser Mineralien bestimmt. Zu diesen Messungen

wurde ein Calorimeter nach Regnault's Construction von der Einrichtung benutzt, dass das Calorimeter und das um eine verticale Axe drehbare Erwärmungsgefäss auf demselben Gestell befestigt sind, sodass nach erfolgter Erwärmung das Gefäss durch eine Drehung über das Calorimeter gebracht, und der zu bestimmende Körper nach erfolgter Ablesung des Thermometers aus dem trockenen Erwärmungsraume in das Calorimeter fallen gelassen wird. Unter fortwährendem Umrühren wird dann nach Ausgleichung der Temperaturdifferenz die Temperatur im Calorimeter wieder abgelesen. Der Wasserwerth des Calorimetergefässes, des Rührers, des Metallkörbchens und des Thermometers wurde genau bestimmt und zum Gewichte des Wassers addirt. Der Einfluss der Wärmestrahlung wurde nach Rumford's Methode eliminirt. Die Temperatur des Erwärmungsraumes wurde bei jedem Versuche zweimal abgelesen und aus beiden das Mittel genommen; einmal im Moment des Herablassens des erwärmten Körpers, welches mittels geeigneter Vorrichtung geschah, und gleich darauf nach schneller Zurückdrehung des Erwärmungsgefässes.

Zur Messung der Temperaturen im Calorimeter wurde ein in halbe Grade getheiltes Thermometer von Miller in Bonn aus Jenaer Normalglas benutzt und die abgelesenen Temperaturen auf das Wasserstoffthermometer reducirt.

Die Gewichte M der untersuchten Mineralien wurden bis auf 1 mg, die des Wassers m bis auf ein 1 cg genau bestimmt. Die specifische Wärme c wurde nach der bekannten Formel

$$c = \frac{m}{M} \cdot \frac{t - \tau}{T - \tau}$$

berechnet, in welcher M das Gewicht und T die Temperatur des untersuchten Körpers, m das Gewicht des Wassers im Calorimeter sammt dem Wasserwerth, t die Temperatur des Wassers beim Hineinfallen des Körpers, τ die Temperatur nach erfolgter Ausgleichung der Temperaturdifferenz und c_1 die aus den reducirten Temperaturen berechnete specifische Wärme bedeutet.

Mit jedem Mineral wurden drei Versuchsreihen: I, II und III ausgeführt und aus den erhaltenen Werthen das Mittel genommen. Die Resultate, sowie auch die chemische Zusammen-

setzung der untersuchten Mineralien sind in folgender Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III.

Mineral		I	II	III	Mittel
Pyrrhotit	T	94,00° C.	95,25° C.	95,00° C.	
aus Unter-Jára	τ	13,40	16,85	12,50	
SiO_2 4,42	t	12,10	15,55	11,20	
Fe 57,68	M	39,815 g	39,815 g	39,815 g	
S 37,66	m	380,624 g	380,624 g	380,624 g	
99,76	c	0,15391	0,15774	0,15009	0,15391
	c_1	0,15401	0,15831	0,14932	0,15388
Magnetit	T	93,15° C.	93,90° C.	95,50° C.	
aus Moravitza	τ	17,20	15,35	16,20	
SiO_2 5,72	t	15,50	13,50	14,40	
Fe 68,10	M	52,026 g	52,026 g	52,026 g	
O 25,93	m	380,624 g	380,624 g	380,624 g	
99,75	c	0,16315	0,16826	0,16606	0,16582
	c_1	0,16358	0,16659	0,16498	0,16505
Hämatit	T	94,75° C.	94,90° C.	94,90° C.	
aus Dognátska	τ	17,70	15,25	15,25	
SiO_2 2,13	t	16,00	13,50	13,50	
Fe 67,15	M	47,740 g	47,740 g	47,740 g	
O 28,78	m	380,624 g	380,624 g	380,624 g	
H_2O 0,72	c	0,17540	0,17460	0,17460	0,17486
(Al, Ca, etc. 1,22	c_1	0,17468	0,17404	0,17404	0,17425
100,00					
	T	94,25° C.	94,70° C.		
	τ	16,15	18,45		
	t	15,40	17,40		
Nickelerz	M	50,813 g	50,813 g		
aus Dobsina	m	380,624 g	680,624 g		
	c	0,16562	0,10262		0,10412
	c_1	0,10514	0,10202		0,10393

Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, unterscheiden sich die einzelnen Resultate voneinander und vom Mittel nur um wenige Einheiten der dritten Decimale. Nach **Regnault's** Bestimmungen ist die specifische Wärme des Fe_3O_4 innerhalb

24 und 99° C. 0,16779, also nur um 0,0027 grösser, als die des Moravitzaer Magnetits. Die specifische Wärme des Fe_2O_3 ist nach Regnault 0,16695, also nur um 0,007 kleiner, als die specifische Wärme des Hämatits aus Dognátska. Die specifische Wärme des Pyrrhotits und des Nickelerzes scheint noch nicht untersucht zu sein (in den ausgezeichneten Tabellen der physikalischen und chemischen Constanten von Landolt und Börnstein sind dieselben nicht enthalten.)

(Eingegangen 18. Aug. 1897.

12. *Ueber die Geschwindigkeit reagirender Gasmolecüle; von Mathias Cantor.*

§ 1. Nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie rührt der Druck, welchen ein Gas auf eine feste Wand ausübt, von den Stössen der Gasmolecüle her. Bei Berechnung dieses Druckes wird vorausgesetzt, dass alle auf die Wand auftreffenden Molecüle von dieser wieder zurückgeworfen werden. Diese Voraussetzung kann nicht mehr zutreffen, wenn die Wand das Gas absorbirt oder chemisch bindet. Aus diesem Grunde müssen sich für die Drucke, welche dasselbe Gas unter sonst gleichen Bedingungen auf eine absorbirende und auf eine indifferente Fläche ausübt, *verschiedene* Werthe ergeben. Die Berechnung dieser Druckdifferenz würde ungemein erschwert durch die Veränderung, welche die Geschwindigkeitsvertheilung der Molecüle durch die Absorption erfährt.[1]) Wird aber das Gas an der absorbirenden Fläche beständig erneuert, so bleibt die Vertheilung der Geschwindigkeiten immer durch das Maxwell'sche Gesetz bestimmt.

Die Thatsache der Absorption zeigt, dass ein Theil der an die absorbirende Fläche gelangenden Molecüle festgehalten wird. Damit dieses geschieht, muss der Bewegungszustand dieser Molecüle, durch welchen eine Auswahl unter denselben erst möglich wird, von besonderer Beschaffenheit sein. Man wird annehmen dürfen, dass die absorbirende Wand nur jene Molecüle festhält, deren Energie innerhalb bestimmter Grenzen gelegen ist, allen anderen Molecülen gegenüber aber wie eine indifferente Wand sich verhält. Da nun die Gesammtenergie der Molecüle zur Energie ihrer fortschreitenden Bewegung in einem constanten Verhältniss steht, so müssen auch die fortschreitenden Geschwindigkeiten der von der absorbirenden Fläche festgehaltenen Molecüle innerhalb bestimmter Grenzen gelegen sein. Molecüle dieser Art werden nicht reflectirt, durch sie erfährt die absorbirende Fläche nur den halben Druck wie eine nicht absorbirende.

1) Vgl. Boltzmann, Vorles. über Gastheorie, p. 95.

Bezeichnet p den Druck auf eine indifferente, p' den auf die absorbirende Fläche, so ist

$$p' = p - \frac{4\,N m}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{6} \int_{v_1}^{v_2} v^4 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv,$$

wenn N die Anzahl der Molecüle in der Raumeinheit m und v deren Masse und Geschwindigkeit, α die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bezeichnen und v_1 und v_2 die Grenzen sind, innerhalb welcher die Geschwindigkeiten der absorbirten Molecüle gelegen sind.

Die in der Secunde von der Flächeneinheit absorbirte Masse μ ist gegeben durch

$$\mu = \frac{4\,N m}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{4} \int_{v_1}^{v_2} v^3 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv.$$

Werden $p - p'$ und μ beobachtet, so können hiernach die Werthe v_1 und v_2 berechnet werden. Die Berechnung kann durch Einführung des Mittelwerthes der Geschwindigkeiten der absorbirten Molecüle vereinfacht werden, wenn man das Quadrat dieses Mittelwerthes mit dem Mittelwerth der Quadrate vertauscht.

Es ist dies hier statthaft, weil ohnehin die Beobachtungen nur eine angenäherte Bestimmung erlauben.

Bezeichnet n die Anzahl der absorbirbaren Molecüle in der Raumeinheit, $\bar{v}$ deren mittlere Geschwindigkeit, so erhält man

$$p' = p - \tfrac{1}{6}\, n\, m\, \bar{v}^2,$$

$$\mu = \tfrac{1}{4}\, n\, m\, \bar{v}$$

und

$$p - p' = K = \frac{4\,\mu\,\bar{v}}{6}.$$

Nach dieser Gleichung wurde aus den Beobachtungen von μ und K $\bar{v}$ berechnet.

§ 2. Diese Beobachtungen wurden zunächst bei der Verbindung von Chlor mit Kupfer angestellt. Um die in der Secunde pro Flächeneinheit gebundene Masse (μ) zu ermitteln, wurde ein Stück dünnen Kupferblechs in Chlorgas aufgehängt und die Gewichtszunahme, welche innerhalb 5 Minuten statt-

findet, wiederholt beobachtet. In den ersten 5 Minuten zeigte sich die Gewichtszunahme beträchtlich grösser als bei den späteren Wägungen, die durch geraume Zeit hindurch (ca. 1 Stunde) eine wesentlich constante Zunahme ergaben.

Aus der Art, wie K beobachtet wurde, folgt, dass nur die constante Zunahme der späteren Periode für die Berechnung in Betracht kommt. Diese Gewichtszunahme betrug für ein Kupferblech von 20 cm^2 während 5 Minuten im Mittel rund 4 mg.

Daraus folgt

$$\mu = \tfrac{1}{5}\, 10^{-6}\ \mathrm{g}.$$

Ein in Chlor gehängtes Glasplättchen zeigte keine merkliche Gewichtsänderung.

§ 3. Zur Bestimmung der Druckdifferenz K wurde in der folgenden Weise verfahren. Auf ein dünnes Deckglas wurden Stücke desselben Kupferblechs, welches zur Absorptionsbestimmung gedient hatte, gekittet, so zwar, dass die Bleche die rechte Hälfte der Vorder- und die linke Hälfte der Rückseite des Glases bedeckten. Letzteres wurde an einer empfindlichen Aufhängung befestigt und die Drehung eines an derselben angebrachten Spiegels beobachtet, welche eintrat, wenn statt Luft Chlor den aufgehängten Flügel umgab.

Bedeuten s die beobachtete Ablenkung in Scalentheilen,
f die Fläche der aufgehängten Kupferbleche,
a den Abstand der Mittelpunkte derselben,
A den Scalenabstand,
B das Moment der Aufhängung,

so folgt

$$K \,.\, f \,.\, a = \frac{s}{2A} B\,.$$

Bei den Versuchen wurden zwei verschiedene Aufhängungen benutzt.

Die erste (Fig. 1) war eine Bifilaraufhängung. Das Glasrohr R, welches die Bifilare enthält, war an dem Holzkasten H befestigt und wurde von dem Stativ S getragen (Fig. 2). Die Vorderwand dieses Kastens bestand aus einer Glasplatte, der Boden desselben war herausgenommen und mittels einer Hebevorrichtung konnte der Glastrog g eingeführt werden. Das Ganze war auf einem isolirten Pfeiler aufgestellt.

Beim zweiten Apparat (Fig. 2) wurde ein Quarzfaden benutzt und ein kleines Stück einer magnetisirten Nähnadel in ein Glasröhrchen eingeschlossen an den Spiegel gekittet. Der Quarzfaden war in einem Messingrohr aufgehängt und dieses wurde wieder von dem Stativ *S* getragen. An dieses Rohr

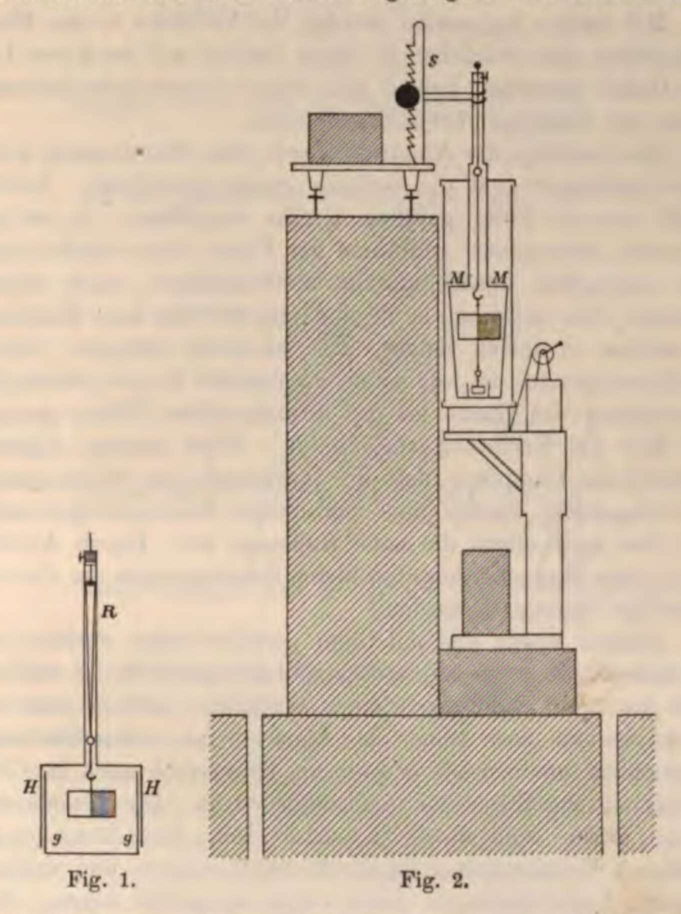


Fig. 1. Fig. 2.

war die Messingscheibe *MM* angelöthet, von welcher zwei Messingstäbe nach abwärts führten, wo sie zur Aufnahme eines Gefässes dienten, das mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt wurde, in welche der an dem Flügel angebrachte Dämpfer tauchte. Mittels der Hebevorrichtung konnten abwechselnd zwei gleiche Glascylinder, welche die Messingscheibe mit ge-

ringem Spiel umschlossen, ohne Erschütterung gehoben werden, sodass der Flügel dann tief in den Cylinder eingeführt war. Oben wurde dieser noch durch einen Deckel verschlossen, wodurch von aussen kommende Luftströmungen möglichst vermieden waren.

Mit beiden Apparaten wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass zunächst in einem Gefäss mit trockener Luft (am Boden desselben befand sich etwas concentrirte Schwefelsäure) die Ruhelage beobachtet wurde.

Zur Controlle der Apparate wurde diese Bestimmung mehrmals wiederholt und die Gefässe immer gewechselt. Sodann wurde ein mit Chlor gefülltes Gefäss eingeführt. In der geänderten Atmosphäre vollführte der Flügel beim ersten Apparate anfänglich unregelmässige Schwingungen, nach einigen Minuten aber schwingt er regelmässig um eine neue Ruhelage, in welcher er durch längere Zeit hindurch verharrt. Durch die Schwingungen ist wenigstens angenähert für eine beständige Erneuerung des Gases an der absorbirenden Fläche gesorgt, wie dies die Rechnung voraussetzt. Beim zweiten Apparat bewirkte die Dämpfung, dass die unregelmässigen Schwingungen sehr abgekürzt wurden und nach einigen Schwankungen stellte sich fast aperiodisch die neue Ruhelage her. Durch Annäherung eines Magneten konnten kleine Schwingungen um die neue Ruhelage veranlasst werden.

Sodann wurde das mit Chlor gefüllte Gefäss entfernt und an seine Stelle eines mit trockener Luft gebracht, in welchem sich die erste Ruhelage wieder herstellte. Indess muss bemerkt werden, dass keiner der Apparate ganz ohne Störungen functionirte und sowohl in Luft als namentlich auch im Chlor unregelmässige Stösse zu beobachten waren. Die Ursache derselben dürfte wohl darin zu suchen sein, dass trotz der getroffenen Vorsichtsmaassregeln Erschütterungen und unregelmässige Luftströmungen nicht völlig vermieden waren. Eine weitere Unsicherheit bringt die Bestimmung von μ mit sich, indem die Grösse der absorbirenden Fläche nur dann durch die Abmessungen gegeben ist, wenn die Fläche vollkommen eben wäre, was natürlich gar nicht zu erreichen ist.

Wenn aus diesen Gründen die ausgeführten Beobachtungen auch keine genaue Messung gestatten, so waren doch die Ab-

lenkungen regelmässig und bedeutend genug, um eine Schätzung des gesuchten Werthes zu ermöglichen.

§ 4. Die folgenden Zahlen geben den Verlauf der Versuche.

Mit dem ersten Apparat:

Ruhelage in Luft	445	
„ „ Chlor	431	$s = 14,5$
„ „ Luft	446	

Hierbei war $A = 950$ und (in C. G. S): $B = 14$
$f = 20$
$a = 5$

Daraus berechnet sich $K = 10,7 \cdot 10^{-4}$ Dyn/cm²
$\bar{v} = 48$ m/sec

Mit dem zweiten Apparat:

I.	Ruhelage in Luft	833	
	„ „ Chlor	622	$s = 211$[1])
	„ „ Luft	865	
II.	„ „ Luft	786	
	„ „ Chlor	561	$s = 225$[1])
	„ „ Luft	843	

Hierbei war $A = 1450$ und (in C. G. S.): $B = 1,7$
$f = 17,6$
$a = 4$

Daraus berechnet sich $K = 17$ und $18,2 \cdot 10^{-4}$ Dyn/cm²
$\bar{v} = 76,5$ und $81,9$ m/sec

Im Mittel kann nach diesen Bestimmungen *die Geschwindigkeit des mit Kupfer reagirenden Chlormolecüls auf rund 70 m geschätzt werden.*

§ 5. Die Druckdifferenz, welche durch die beschriebenen Versuche nachgewiesen worden ist, ergab sich als eine Folgerung aus der kinetischen Gastheorie. Das Ergebniss jener Versuche führt aber auch mittels des Principes von der Erhaltung des Schwerpunktes zu der Grundanschauung dieser Theorie.

1) Bei diesen Versuchen befand sich etwas Chlorwasser am Boden des Gefässes, ich glaube das Ueberschreiten der Ruhelage bei Wiedereinführung von trockener Luft dem Entweichen von Wasser aus dem gebildeten Cu-Chlorid zuschreiben zu sollen und habe daher nur die erste Ruhelage in Luft berücksichtigt.

Das beobachtete Drehmoment, welches der Wirkung einer Kraft $K.f$ entspricht, zeigt nach dem erwähnten Princip eine Aenderung der Bewegungsgrösse des Gases pro Secunde um diesen Betrag an und zwar muss die Bewegungsgrösse in der Richtung der nach aussen gezogenen Normalen der absorbirenden Fläche abnehmen.

Da der beobachtete Vorgang wesentlich stationär verläuft, so bleibt die sichtbare Bewegung des Gases ungeändert, und die einzige Veränderung, welche überhaupt stattfindet, besteht in einer Ueberführung von μf gasförmigen Chlors in die feste Verbindung. Diese Verwandlung ist sonach mit der beobachteten Aenderung der Bewegungsgrösse verknüpft und diese Thatsache wird am einfachsten dadurch ausgedrückt, dass die Masse μf im Gaszustand um Kf mehr Bewegungsgrösse als in der festen Verbindung enthält.

Solange der Begriff der Bewegungsgrösse nicht über seine ursprüngliche Bedeutung hinaus erweitert werden soll[1]), kann der ruhenden festen Verbindung keine *gerichtete* Bewegungsgrösse zugeschrieben werden und muss die Masse μf im Gaszustand mit einer Geschwindigkeit in der Richtung der Flächennormalen vorgestellt werden, welche gegeben wird durch

$$\xi = \frac{K}{\mu},$$

was zu demselben grossen Werth wie im vorhergehenden Paragraphen führt. (Hier bedeutet ξ die mittlere Geschwindigkeit in der Normalenrichtung der absorbirten Masse, während $\bar{v}$ der Mittelwerth der Geschwindigkeiten der absorbirbaren Masse war.)

Indem so die Versuche darthun, dass den Theilen eines scheinbar ruhenden Gases sehr bedeutende Geschwindigkeiten zukommen, wird durch sie ein experimenteller Nachweis für diese Grundvorstellung der kinetischen Theorie erbracht.

§ 6. Dieselben Versuche wie mit Chlor wurden auch mit Dämpfen von Schwefelammon angestellt. Die Gewichtszunahme erwies sich hier wieder annähernd stationär und etwa von

1) Eine solche Erweiterung ist allerdings denkbar und hat beim Energiebegriff über seine ursprüngliche Bedeutung als lebendige Kraft und mechanische Arbeit hinaus stattgefunden.

derselben Grösse wie beim Chlor; ***die beobachteten Drehungen waren sehr bedeutend.*** Der chemische Vorgang hierbei ist jedoch nicht mehr so einfach, sodass zunächst eine Discussion dieser Zahlen unterbleiben soll. Vielleicht wird sich gerade mit Hülfe von Beobachtungen, wie die hier mitgetheilten, ein genauerer Einblick in den Verlauf solcher Reactionen gewinnen lassen.

Strassburg, Physik. Institut, August 1897.

(Eingegangen 18. August 1897.)

13. *Ueber osmotischen Druck und electrolytische Dissociation; von J. Traube.*

Wird ein Behälter mit wässeriger Zuckerlösung, welcher mit einem engen Rohre verbunden und unten durch eine semipermeable Membran geschlossen ist, in einen Behälter mit Wasser getaucht, so fliesst bekanntlich Wasser in die Zuckerlösung, und zwar so lange, bis der Druck im Rohre eine bestimmte Höhe erreicht hat. Dieser hydrostatische Druck misst denjenigen Druk, welcher als *osmotischer* Druck bezeichnet wurde.

Van't Hoff[1]) nahm an, dass der Druck der Wassertheilchen zu beiden Seiten der Membran sich aufhebe, und dass der osmotische Druck einen *Ueber*druck der gelösten Zuckertheilchen darstelle, welcher dem Spannkraftsdrucke der Gase unmittelbar vergleichbar wäre.

Gegen diese Auffassung wurden von verschiedenen Seiten Einwände erhoben.

Jäger[2]), Moore[3]) und Monti[4]) nahmen an, dass die osmotischen Erscheinungen in dem Unterschiede der Oberflächenspannung von Lösung und Lösungsmittel ihre Erklärung fänden; auch Fitzgerald[5]) neigt zu ähnlichen Anschauungen, hebt aber gleichzeitig hervor, dass man den Laplace'schen Druck sowie auch die starken Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe bei der Deutung des osmotischen Druckes nicht vernachlässigen dürfe. Auf eben diese Anziehungen wird der osmotische Druck von Lothar Meyer[6]),

---

1) Van't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **5.** p. 174. 1890.

2) Jäger, Sitzungsber. der k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. **100.** Abth. IIa. p. 496. 1891.

3) Moore, Phil. Mag. **38.** p. 279. 1894. Ref. Ber. d. d. chem. Gesellsch. **28.** p. 5. 1895.

4) Monti, Nuov. Cim. **36.** p. 259. 1894 und (4) **5.** p. 187. 1897.

5) Fitzgerald, Vgl. die sehr lesenswerthe Helmholtz Memorial Lecture Journ. Chem. Soc. **69.** p. 904. 1896.

6) Lothar Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. **5.** p. 23. 1890.

H. A. Lorentz[1]), Bouty[2]) und Reychler[3]) zurückgeführt; auch werden solche Anziehungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem angenommen u. a. von van der Waals[4]), Ciamician[5]) und Werner.[6])

Von mir wurde in einer früheren[7]) Mittheilung darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse der Arbeiten von Hofmeister[8]) über die Colloidfällung durch Salze, sowie von Gore wie auch G. C. Schmidt[9]) über die Adsorption an festen Körpern in Berührung mit Salzlösungen am ehesten verständlich waren, wenn man annimmt, dass der osmotische Druck einem *Minder*druck entspricht, welcher von der Anziehung des Lösungsmittels zum Gelösten herrühre.

Zu dieser Ansicht wurde ich aber vor allem geführt durch den folgenden von mir experimentell an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial[10]) begründeten Satz:

Die Contraction, welche ein Stoff bei seiner Lösung in Wasser[11]) hervorbringt, ist proportional der Concentration der Lösung und nahezu unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes. Dieselbe beträgt im Mittel 13,5 ccm für jedes gelöste Gramm-Molecül eines Nichtleiters, oder jedes gelöste Gramm-Ion eines Electrolyten.

Dass dieser Satz in unmittelbarster Beziehung zu den

1) H. A. Lorentz, Zeitschr. f. physik. Chem. **7.** p. 36. 1891.

2) Bouty, Journ. d. Phys. (3) **4.** p. 154. 1895; vgl. Wied. Beibl. **20.** p. 98. 1896.

3) Reychler, Les Théories Physico-Chimiques Brüssel, H. Lamertin, 1897. p. 224.

4) van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **8.** p. 188 u. 215. 1891.

5) Ciamician, l. c. **6.** p. 403. 1890.

6) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3.** p. 267. 1892; vgl. Ref. d. d. chem. Gesellsch. **26.** p. 353. 1893.

7) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 329. 1895.

8) Hofmeister, Arch. exper. Pathol. u. Pharmak. 25. Jahrg. 1888; vgl. Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **2.** p. 860. 1888.

9) G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 56. 1894.

10) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 323. 1895; Ann. Chem. Pharm. **290.** p. 87. 1896; Ber. d. d. chem. Gesellsch. **28.** p. 2722, 2728 u. 2925. 1895; **29.** p. 1023. 1896.

11) Der Satz gilt sicherlich auch für alle anderen Lösungsmittel. Für die Salze namentlich wurden erhebliche Contractionen in Lösungsmitteln wie Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton (das sind *associirende* Lösungsmittel) festgestellt. Anscheinend treten hier die Salze oft zu Doppelmolecülen zusammen.

Sätzen der osmotischen Theorie stehen musste, lag überaus nahe. Die erhebliche Contraction führt zu der Annahme *starker Anziehungen* [1]) zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, und somit auch zu der Annahme von *Bindungen*, und zwar — *wechselnder* — *Bindungen* [2]) zwischen *Wasser* und dem *gelösten Stoffe*. Als eine nothwendige Folgerung meiner Arbeiten ergiebt sich somit weiter der Satz:

Die Zahl a der Wassertheilchen, mit welcher ein in verdünnter Lösung befindliches Molecül unter Contraction eine wechselnde Bindung eingeht, ist für alle nichtleitenden Stoffe [3]) *gleich gross; dieselbe wächst proportional dem Ionisationsgrade eines Electrolyten.*

Die vollkommene Analogie der osmotischen und Contractionserscheinungen veranlasste mich schon früher [4]) zu der Annahme, dass in den Contractionssätzen die osmotischen Gesetze im Keime enthalten seien; aber es fehlte eine Erklärung für den so überaus wichtigen Satz von van't Hoff, wonach der osmotische Druck einer Lösung gleich ist dem Drucke, welchen der gelöste Stoff bei derselben Temperatur im Gaszustande ausüben würde.

Nachdem von mir nunmehr die Gültigkeit des Gesetzes von Boyle [5]) für homogene Flüssigkeiten allgemein nachgewiesen wurde, ist es leicht, — bei Berücksichtigung gewisser von Poynting [6]) zuerst ausgesprochener Ideen — *obigen Satz von van't Hoff in einfacher Weise abzuleiten.*

Das Gesetz von Boyle für Flüssigkeiten lautet:

$$K\Phi = RT = \tfrac{1}{3}\, n\, m\, v\, u^2.$$

---

1) Einer gleichen Contraction entspricht nicht eine *gleiche* Anziehung, wie ich dies früher fälschlich angenommen hatte.

2) Ich vermeide das Wort: Verbindung, da es sich jedenfalls nicht um stabile Verbindungen handelt. Dass aber die grosse Contraction auf Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem schliessen lässt, erscheint mir als eine unerlässliche Folgerung, denn auf rein physikalische Ursachen lässt sich die Contraction nicht zurückführen, zumal ich früher (Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 326. 1895) gezeigt habe, dass nicht etwa die „electrische Ladung" der Ionen die *Ursache* der Contraction sein kann.

3) Die *colloiden* Stoffe vgl. weiter unten.

4) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 330. 1895.

5) J. Traube, Wied. Ann. **61.** p. 380. 1897.

6) Poynting, Phil. Mag. (5) **42.** p. 289. 1896; Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **22.** p. 645. 1897; Beibl. zu Wied. Ann. **21.** p. 322. 1897.

Hier ist $K = a/v^2$ der innere Druck der Flüssigkeit, $\Phi = v - b$ das moleculare Covolumen, R die Gasconstante, T die absolute Temperatur, n die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molecüle, m das Moleculargewicht, v das Volumen, u die moleculare Geschwindigkeit.

Sind in 1 l Covolumen einer homogenen oder gemischten Flüssigkeit N Grammmolecüle enthalten, so ist der Druck wie bei den Gasen $= 22{,}38 \times N$ Atmosphären.

Denken wir uns nunmehr Wasser und Zuckerlösung durch eine semipermeable Membran getrennt, so werden von beiden Seiten Wassertheilchen in die Capillaren der Membran eindringen, aber die Zahl der auf Seiten der Lösung und von Seiten des Wassers in gleichen Zeiträumen eindringenden Molecüle ist offenbar verschieden gross. Enthält das Wasser in 1 l Covolumen N Molecüle und sind auf Seiten der Zuckerlösung auf N Molecüle Wasser ν Molecüle gelösten Zuckers vorhanden, so treten diese ν Molecüle nach obigen mit a Molecülen Wasser unter Contraction in Bindung, und es verhalten sich somit die Anzahl der Theilchen, welche von Seiten des Wassers und der Lösung in gleichen Zeiten in das Innere der Membrancapillaren entsandt werden, wie $N : N - a\nu$.

Hiernach ergiebt sich auf Seiten der Lösung *ein Minderdruck von 22,38 $a\nu$ Atmosphären.*

Wird $a = 1$ gesetzt, so ergiebt sich der Satz von van't Hoff. Jener Minderdruck entspricht dem osmotischen Druck. Der osmotische Druck ist somit zwar von gleicher Grösse wie der Gasdruck, aber beides sind Druckgrössen, welche nicht einander entsprechen.

Die Analogie zwischen Gasen und Lösungen ist hiernach nicht ganz in der Weise vorhanden, wie dies ursprünglich von dem Begründer dieser so wichtigen Theorie angenommen wurde; aber die Beziehungen der Gase und Flüssigkeiten sind nichtsdestoweniger sehr innige, insofern die Gesetze von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro ganz allgemein für homogene und gemischte Flüssigkeiten Geltung haben, auch die kinetischen Vorstellungen[1]) mit Erfolg auf das Gebiet der Flüssigkeiten übertragen werden können.

1) Man bemüht sich jetzt vielfach, die kinetischen Vorstellungen so in Miscredit zu bringen, dass einiger Muth dazu gehört, sich zu dem

Der Satz, dass a unabhängig von der Natur des Stoffes ist, beruht auf experimenteller Feststellung, somit wird zur Ableitung von van't Hoff's Gesetzen eine einzige Hypothese eingeführt, nämlich die einfache und auf Grund kinetischer Vorstellungen gewiss sehr einleuchtende Annahme, dass a für Nichtleiter $= 1$ ist.

Hiernach würde bei der Lösung eines nichtleitenden Stoffes in einem Lösungsmittel eine Bindung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in der Weise stattfinden, dass ein Molecül des sich lösenden Stoffes mit dem ihm zunächst befindlichen Molecül des Lösungsmittels in Bindung tritt, dies Molecül alsbald gegen ein anderes vertauscht etc., sodass die Molecüle des Lösungsmittels gegenüber jedem Molecül des gelösten Stoffes eine Kette bilden, an welcher sich letztere unter fortwährenden Bindungen und Trennungen in der Flüssigkeit fortschlängeln.

Von hochverehrter Seite ist mir hier der Einwand erhoben worden, dass die Annahme solcher Bindungen doch kaum angängig sei, da ja die Hydrate, welche im festen Zustande sich ausscheiden, in gar keiner Beziehung ständen zu den hier innerhalb der Lösung angenommenen Hydraten. Hiergegen ist aber geltend zu machen, dass die *labilen* Hydrate in der Lösung kaum verglichen werden dürfen mit den *stabilen* Hydraten der festen Stoffe, dass bei der Krystallisation des Körpers aus seiner Lösung die *Form* der Stoffe sehr wohl auf die Wasseranlagerung verändernd einwirken könnte, vor allem aber ist daran zu erinnern, dass bei Stoffen, welche wie $CaCl_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 etc. mit Krystallwasser krystallisiren, *höchst wahrscheinlich* die concentrirteren Lösungen u. a. Hydrate wie $CaCl_2 + 6\,H_2O$, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ etc. enthalten; hierfür sprechen die Gefrierpunktsbeobachtungen von Rüdorff, de Coppet, Raoult[1]) und Guthrie[2]), die thermo-

gegentheiligen Standpunkt zu bekennen. Meine persönliche Ueberzeugung ist es nun allerdings, dass wir in nächster Zeit auf dem Gebiete der Flüssigkeiten und festen Stoffe von der Kinetik ganz Ausserordentliches zu erwarten haben werden, und dass der Zeitpunkt nicht fern ist, wo wir uns an die wichtigste Aufgabe der Kinetik — welche Physiker und Chemiker in gleichem Maasse interessirt — heranwagen können, nämlich: die Beziehungen aufzusuchen zwischen den Schwingungszahlen des Aethers und denen der Atome der wägbaren Materie.

1) Vgl. hierüber Ostwald, Lehrb. Allg. Chem. I. Aufl. 1. p. 407. 1885.

2) Vgl. Engel, Compt. rend. 9. Oktober 1893. Wächst der Procentgehalt einer wässerigen Lösung von Chlorcalcium von 5—39 Proc., so

chemischen Versuche von J. Thomsen und zahlreiche andere Gründe.[1])

Das Verdienst, mit Hilfe obiger Anschauungen zuerst die Grösse des osmotischen Druckes abgeleitet zu haben, gebührt Poynting.

Poynting machte die Annahme, dass lockere Verbindungen zwischen Wasser und Gelöstem bestehen, und es gelingt ihm, zwar nicht mit Hülfe des Gesetzes von Boyle, sondern auf etwas umständlicherem Wege die osmotische Arbeit zu berechnen, wenn er die Hypothesen einführt, dass 1. jedes gelöste Theilchen sich mit gleich vielen Theilchen a des Lösungsmittels verbindet; 2. dass die Grösse a für Nichtleiter $= 1$ sei.

Meine frühere Arbeit: Ueber die Ursache des osmotischen Druckes und der Ionisation[2]) hat Poynting leider nicht gekannt, und er bemüht sich aus diesem Grunde vergebens, die Contraction (change in density) für seine Theorie zu verwerthen. Es gelang daher Poynting nicht, den Beweis für seine Theorie zu erbringen, und er bezeichnet dieselbe wohl vornehmlich aus diesem Grunde bescheiden als „crude in its simplicity".[3])

---

steigt die Moleculardepression des Gefrierpunktes von 43—77, wenn man auf wasserfreies Salz berechnet. Dies Ergebniss lässt kaum eine andere Deutung zu, als dass die concentrirten Lösungen ein Gemisch von Hydraten enthalten, wie $CaCl_2 + 6H_2O$, $CaCl_2 + 4H_2O$ etc., vgl. auch Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chem. **4.** p. 31. 1889.

1) Vgl. J. Traube, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **23.** p. 3522. 1890; Zeitschr. f. anorg. Chem. **3.** p. 14. 1892. Der später (Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 61. 1895) von mir eingenommene Standpunkt ist nicht aufrecht zu erhalten, da, wie sich jetzt herausgestellt hat, das Molecularvolumen über die Frage des Krystallwassergehaltes in Lösungen nichts aussagt.

2) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 323. 1895.

3) Poynting schliesst seine Mittheilung mit folgenden Worten: „The supposition here made is no doubt crude in its simplicity, but my attempts, to introduce other considerations such as change in density in the solution, have led to such complicated results, that much more extravagant suppositions had to be made to reconcile these results with experiments. I therefore leave the hypothesis in this crude form in which it will at least serve to show that it is not necessary, to ascribe osmotic pressure to dissociation, but rather to association, or some kind of combination of salt and solvent."

Van't Hoff's Dampfdruckformel ergiebt sich nach Poynting auf Grund der oben dargelegten Anschauungen sehr einfach in folgender Weise:

Sind ω und ω' die Dampfdrucke von Lösungsmittel und Lösung, N und ν die Anzahl Grammmolecüle von Lösungsmittel und Gelöstem, und hat a die Bedeutung wie oben, so ist offenbar $\omega'/\omega = (N - a\,\nu/N)$, folglich $(\omega - \omega'/\omega) = (a\,\nu/N)$ und wenn $a = 1$ gesetzt wird, so erhält man $(\omega - \omega'/\omega) = \nu/N$, d. i. van't Hoff's Dampfdruckformel.

Ist P der Druck in der Lösung, welcher erforderlich ist, um die Beweglichkeit ihrer Molecüle bis zu derjenigen des Lösungsmittels zu steigern, sind ϱ und σ die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes, so lehrt die Abhandlung von Poynting, dass

$$\omega = \omega'\left(1 + \frac{P\,\sigma}{\omega'\,\varrho}\right)$$

ist, folglich

$$\frac{\omega - \omega'}{\omega} = \frac{P\,\sigma}{\omega\,\varrho} = \frac{\nu}{N}$$

und somit

$$P = \frac{\nu\,\omega\,\varrho}{N\,\sigma}.$$

Ferner ist

$$\frac{\omega}{\sigma} = \frac{\omega_0}{\sigma_0}(1 + \alpha\,t) = \frac{2}{M}\left(\frac{\omega_0}{\sigma_0}\right)_H(1 + \alpha\,t),$$

wenn M das Moleculargewicht des Lösungsmittels und $(\omega_0/\sigma_0)_H$ den Werth für Wasserstoff bei 0° bedeutet. Für $\omega_0 = 1$ Atm. ist $\sigma_0 = 0{,}0000896$ und da $N M = 1000\,\varrho$ ist, so wird

$$P = 22{,}3\,\nu(1 + \alpha\,t) \text{ Atm.};$$

d. i. der osmotische Druck.

Es ist wiederholt behauptet worden, dass die Ergebnisse der Theorie des osmotischen Druckes nicht davon berührt würden, wie man sich auch das Zustandekommen des osmotischen Druckes denken möge. Diese Annahme trifft allerdings in vielen Fällen einigermaassen zu, denn meist genügt es, in den Gesetzen der osmotischen Theorie keine andere Aenderung vorzunehmen, als etwa die Zeichen + und − mit einander zu vertauschen.

Man denke hierbei beispielsweise an die *Diffusion*. Nicht der gelöste Zucker wandert vermöge seines osmotischen Druckes

in Richtung der verdünnten Lösung oder des reinen Lösungsmittels, sondern gerade umgekehrt sind die Pfeile der Flüssigkeitsbewegungen zu zeichnen:

In manchen Fällen führt aber die neue Auffassung über das Wesen des osmotischen Druckes zu ganz anderen Ergebnissen.

So lehrt dieselbe zunächst *grösste Vorsicht* hinsichtlich zahlreicher *Moleculargewichtsbestimmungen*.

In concentrirten[1]) Lösungen von Aethylalkohol in Benzol sinkt der osmotische Druck auf weniger als $^1/_6$ des normalen Werthes. Man nahm an, dass das Alkoholmolecül sich in Benzol um mehr als das 6 fache der einfachen Molecüle polymerisirt. Hiermit im Widerspruche stehen alle anderen Methoden der Moleculargewichtsbestimmung homogener und gelöster Stoffe[2]), insbesondere auch die molecularvolumetrischen Bestimmungen an alkoholischen Benzollösungen. Als homogene Flüssigkeit hat Alkohol bei 15° das 1,7—1,8 fache Moleculargewicht wie im Gaszustande.

Nach der hier gegebenen Auffassung über den osmotischen Druck ist das Alkoholmolecül in Benzol normal oder nur wenig associirt, aber der *Sechs*ring Benzol ist in concentrirten Lösungen verbunden mit 6 Alkoholmolecülen. Aehnliche Betrachtungen kommen wahrscheinlich für die Lösungen von Phenol, Essigsäure und zahlreiche andere Stoffe in Benzol in Betracht.[3])

Ramsay[4]) hat die Siedepunkte von Metalllösungen in Quecksilber bestimmt. Unter der gewiss berechtigten[5]) Annahme, dass flüssiges Quecksilber einatomig ist, berechnet Ramsay die Atomgewichte: $\frac{1}{2}$ Na, $\frac{1}{2}$ K und $\frac{1}{2}$ Ba.

Nach der hier gegebenen Auffassung verschwinden die Schwierigkeiten sogleich, wenn man annimmt, dass sich ein

---

1) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **2.** p. 728. 1888.

2) J. Traube, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **30.** p. 265. 1897.

3) Hierüber giebt wahrscheinlich das Gesetz der Massenwirkung Aufklärung; vgl. Auwers u. Orton, Zeitschr. f. physik. Chem. **21.** p. 377. 1896. Diese Forscher finden im allgemeinen die Gleichung $c = K(1 - y/y^2)$ nicht bestätigt.

4) Ramsay, Zeitschr. f. physik. Chem. **3.** p. 359. 1889.

5) J. Traube, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **30.** p. 277. 1897.

Natrium-, ein Kalium- und ein Baryumatom mit je zwei Quecksilberatomen verbindet.[1])

Auch die Beobachtungen von Schlamp[2]) über Lösungen von salicylsaurem Lithium in Propylalkohol, von Zanninowich-Tessarin[3]) über Lösungen von Salzsäure und anderen Stoffen in Ameisensäure, ferner die Farberscheinungen bei Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff erfahren *vielleicht* eine bessere Deutung im Sinne obiger Anschauungen über den osmotischen Druck.

Wesentlich anschaulicher gestalten sich ferner die Erscheinungen anf dem Gebiete der *Colloid*lösungen.

Nach Paterno's[4]) Gefrierpunktsbestimmungen hat in Essigsäure gelöste Gallussäure dasjenige Moleculargewicht, welches der einfachen Formel $C_7H_6O_5$ entspricht. Dagegen ist für wässerige Lösungen der osmotische Druck so gering, dass sich das Moleculargewicht $109 \times C_7H_6O_5$ berechnen würde. Für Stärke in Wasser würde man ein Moleculargewicht von ca. 25000, für Kieselsäure sogar von mindestens 49000 erhalten.[5])

Da solche Moleculargewichte äusserst unwahrscheinlich sind, so nahmen die Vertreter der bisherigen Anschauung mehrfach an: Eine Colloidlösung sei keine eigentliche Lösung, sondern eine Emulsion. Hiermit scheint mir aber wenig gesagt, denn: Was ist eine Lösung? Was ist eine Emulsion?

Vom Standpunkte, der hier vertreten wird, ist eine anschaulichere Deutung zu geben:

Colloidlösungen sind Lösungen, bei welchen nicht wie bei krystalloiden Stoffen alternirende Bindungen und Trennungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfinden, oder bei welchen die Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem äusserst locker sind.

---

1) Hier sind auch die vielfach bemerkenswerthen Ergebnisse der Arbeiten von Heycock u. Neville zu erwähnen; vgl. Chem. News **59.** p. 157. 1889; Ref. Zeitschr. f. physik. Chem. **3.** p. 615. 1889 u. **6.** p. 191. 1890; ferner Journ. Chem. Soc. p. 376. 1890; Ref. Ber. d. d. chem. Gesellsch. **23.** p. 376. 1890 u. Proc. Chem. Soc. p. 158. 1890; Ref. Ber. d. d. chem. Gesellsch. **24.** p. 693. 1891.

2) Schlamp, Zeitschr. f. phys. Chem. **14.** p. 284. 1894.

3) Zanninowich-Tessarin, l. c. **19.** p. 251. 1896.

4) Paterno, Zeitschr. f. physik. Chem. **4.** p. 459. 1889.

5) Nernst, Theor. Chem. **1.** p. 328. 1893.

Aus dieser Annahme erklärt sich der Umstand, dass der osmotische Druck des *reinen* Colloids wahrscheinlich = oder nahezu = 0 ist, ferner die geringe Wanderungsgeschwindigkeit, das Verhalten bei der Dialyse, sowie auch die Fällbarkeit der Colloide aus den Lösungen durch krystalloide Stoffe.

Menschutkin[1]) hat festgestellt, dass der Verlauf einer bestimmten Reaction in sehr erheblichem Maasse von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird. Kümmert man sich so wenig um das Lösungsmittel, wie dies bisher der Fall sein musste, so ist dieser Einfluss schwer verständlich. Nimmt man aber an, dass die Molecüle des Lösungsmittels lockere Bindungen mit dem Gelösten eingehen, so wird offenbar die Reactionsgeschwindigkeit im innigsten Zusammenhang stehen mit der Wanderungsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes, oder der Geschwindigkeit, mit welcher das gelöste Theilchen von einem Molecül des Lösungsmittels zum andern übertragen wird. *Reactions-* und *Wanderungsgeschwindigkeit* werden nun aus naheliegenden Gründen in naher Beziehung stehen zu der Grösse der *Contraction*, welche zwischen Lösungsmittel und Gelöstem besteht. Die Lösungsmittel mit *grösster Contraction* sind aber diejenigen, welche das *grösste Associations-* und *Ionisationsvermögen* besitzen, und in der That *beschleunigen* die *Lösungsmittel* mit *grosser associirender* und *ionisirender Kraft* die in denselben stattfindenden *Reactionen* am *meisten.*[2]) Wiederum wird es verständlich, dass *Association* und *Contraction* zwischen *Lösungsmittel* und *Gelöstem parallel* gehen, und es liegt sogar die Annahme nicht fern, dass die Contraction eines Molecüls gegenüber *gleichartigen* Molecülen gleich ist der Contraction gegenüber *ungleichartigen* Molecülen. Zwischen zwei Wassermolecülen müsste dann die der Association entsprechende Contraction etwa gleich derjenigen sein, welche stattfindet zwischen einem Alkohol- oder einem Zucker- und einem Wassermolecül. Das, was man bis jetzt hierüber weiss, spricht mehr für als gegen diese Annahme.

Auch der Einfluss des Lösungsmittels auf die *Lichtabsorption* und die *Polarisation* des *Lichtes*, sowie ferner auf die

---

1) Menschutkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 6. p. 41. 1890.

2) Nernst, Theor. Chem. 1. p. 455. 1893.

Affinitätsconstante und *Reactionsgeschwindigkeit* der Säuren kann hier geltend gemacht werden.

Von besonderer Bedeutung in Bezug auf die beiden sich gegenüberstehenden Ansichten erscheint die Beantwortung der folgenden Frage:

Ist es richtig, nach Concentrationen zu rechnen im Sinne von van't Hoff und Arrhenius, d. h. nach *Grammmolecülen* im *Liter* der *Lösung*?

Oder sind Concentrationen zu wählen im Sinne von Raoult, d. h. *Grammmolecüle* auf ein *Liter* des *Lösungsmittels*?

Die Auffassung von van't Hoff fordert das erstere, die Auffassung von Poynting und mir das letztere, die Beobachtungen sprechen nun *durchaus* zu Gunsten der *letzteren* Ansicht. Dies folgt namentlich aus der Arbeit von Abegg[1]) über die Gefrierpunkte concentrirter Lösungen. Rechnet man nach den Concentrationen von van't Hoff-Arrhenius, so zeigen fast sämmtliche Curven, welche die Abhängigkeit der osmotischen Arbeiten von der Concentration darstellen, — sowohl für Lösungen organischer Stoffe in Wasser, Benzol wie Eisessig — ein oft bedeutendes Ansteigen mit wachsender Concentration, während bei der Berechnung nach Raoult die weitaus meisten Curven entweder der Abscissenaxe parallel sind, oder mit wachsender Concentration eine geringe Neigung in Richtung derselben, entsprechend einer Abnahme der osmotischen Arbeit mit zunehmendem Gehalt der Lösung erkennen lassen.

Beispielsweise liegen für dieselben sehr erheblichen Concentrationsintervalle die osmotischen Arbeiten für wässerige Lösungen von Rohrzucker nach van't Hoff-Arrhenius zwischen 1,87—2,72, nach Raoult zwischen 1,87—2,14; von Glycerin nach van't Hoff-Arrhenius zwischen 1,86—2,95, nach Raoult zwischen 1,86—2,14; von Aethylalkohol nach van't Hoff-Arrhenius zwischen 1,77—2,92, nach Raoult zwischen 1,77—2,13.

In ähnlicher Weise spricht das gesammte grosse Zahlenmaterial durchaus zu Gunsten der Berechnung nach Raoult[2])

1) Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 209. 1894.

2) Abegg schreibt l. c. „In Betreff einer Bevorzugung der Raoult'schen oder Arrhenius'schen Concentrationszählung muss man sich hier

und damit auch zu Gunsten der Anschauungen von Poynting und mir.

Wir kommen nunmehr zu der *wichtigsten* Frage: Wie gestalten sich unsere Ansichten in Bezug auf die *Hypothese* der *electrolytischen Dissociation* vom Standpunkte der Anschauungen von Poynting und mir?

Die Antwort lautet: *Wir verlassen diese Hypothese, und kehren zu den alten Anschauungen von Clausius und Williamson zurück.*

Ohne die ausserordentlichen Verdienste von Arrhenius insbesondere um die Berechnung des Ionisationsfactors zu verkennen, habe ich mich zu den verschiedensten Zeiten [1]) als Gegner der Hypothese der electrolytischen Dissociation bekannt. In ganz bestimmter Absicht habe ich fast immer in meinen Arbeiten von „*Ionisation*" gesprochen, wo sonst die Worte *electrolytische Dissociation* gebraucht wurden.

Die Hypothese der electrolytischen Dissociation giebt zunächst keine befriedigende Antwort darauf, weshalb Ionen, wie H, Na, OH die Membran nicht zu durchdringen vermögen, während die Wassermolecüle — trotz grösseren Volumens — leicht durch die Capillaren hindurchgehen.

Dem Lösungsmittel wird, — *der Noth gehorchend* — eine viel zu passive Rolle angewiesen, und auf die Frage, durch welche Kräfte die ungeheuren Anziehungen zwischen den Ionen gelöst werden, ertheilt die Hypothese keine auch nur einigermaasen befriedigende Antwort.

Thermochemisch führt die Hypothese zu den ärgsten Widersprüchen. Negative Dissociationswärmen sind ein Unding und selbst das Gesetz der Thermoneutralität [2]) kann nicht

(bei Benzollösungen) wohl noch entschiedener als bei den wässerigen Lösungen zu Gunsten ersterer erklären. Ihre Curven weisen eine ganz erheblich kleinere Diverganz auf, was namentlich für die Benzollösungen ungemein in die Augen fällt; auch ist ihre Form wiederum fast durchweg geradlinig, während die nach Arrhenius berechneten häufig gekrümmt sind."

1) Vgl. insbesondere Ber. d. d. chem. Gesellsch. **25.** p. 2989. 1892 und Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 331. 1895.

2) Von H. Crompton wurde soeben in zwei Abhandlungen, Trans. Chem Soc. p. 946 und 951. 1897, in interessanter Weise nachgewiesen, dass weder das Gesetz der Thermoneutralität, noch das Gesetz der opti-

mit der Hypothese aussöhnen, wenn man beispielsweise aus der nahezu gleichen Neutralisationswärme von Essigsäure (133 K), Buttersäure (137 K) und Salzsäure (137 K) mit Natron glaubt schliesen zu müssen[1]), dass die Dissociationswärmen von Essigsäure oder Buttersäure nahezu = 0 sind.

Die Ionen sind es, welche sich an den chemischen Reactionen vor allem betheiligen; dies mag zugegeben werden; weshalb aber das „unelectrische" Kalium das Wasser zersetzt, das Ion Kalium nicht, darauf ist bis jetzt wohl kaum eine genügende Antwort ertheilt worden.

Nur die Ionen sollen die Electricität leiten, und man kommt so dazu, Harnstoff[2]) und Rohrzucker etc. in wässeriger Lösung in Ionen zu spalten, anstatt zu bedenken, dass zwischen Leitern und Nichtleitern nur ein *gradueller* Unterschied besteht, und dass eine Lösung auch bei Abwesenheit *freier* Ionen die Electricität leiten kann.

Das Gesetz der Massenwirkung[3]) — man denke an die Formel Ostwald's

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)v}=k$$

— steht da am wenigsten mit der Theorie im Einklang, wo dies am ehesten der Fall sein sollte, nämlich bei den starken Electrolyten, und selbst da, wo die Formel anscheinend sich bewährt hat, kann man sich des Bedenkens nicht verschliessen, dass hier ein willkürlicher Unterschied geschaffen wird zwischen organischen Säuren, und indifferenten Stoffen, wie Harnstoff, Rohrzucker, Paraldehyd. Wohin kommt man, wenn man in Anbetracht der stark constitutiven Eigenschaften des electrischen Leitvermögens versuchen wollte, auch die letzteren Stoffe in Ionen zu zerlegen, damit man hier ebenso wie bei den

---

schen Activität der Salzlösungen von Oudemans zu Gunsten der electrolytischen Dissociationstheorie geltend gemacht werden kann. Ebenso unberechtigt sind auch die anderen Schlüsse, welche man aus den additiven Verhalten der Lösungen gezogen hat.

1) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **3.** p. 588. 1889.

2) Trübsbach, l. c. **16.** p. 709. 1895.

3) Rudolphi, l. c. **17.** p. 385. 1895; van't Hoff, l. c. **18.** p. 300. 1895

schwachen Säuren das Gesetz von Kohlrausch anwenden und mit Hülfe desselben den hypothetischen Werth μ_∞ berechnen kann?!

Die Ionen stehen unter dem Einflusse starker electrostatischer Ladungen. Man kann berechnen, dass diese Ladungen stark genug sein *müssten*, um eine Vereinigung herbeizuführen, aber man berücksichtigt diese Ladungen nur dann, wenn es nicht anders geht, bei der Diffusion, der Verdampfung etc.

Woher diese Ladungen kommen, in welcher Weise ein Ion seine Ladung auf ein anderes überträgt, wie es kommt, dass die im „unelectrischen" Zustande electrolytisch abgeschiedenen Stoffe doch dem Gesetze der electrochemischen Spannungsreihe gehorchen, d. h. dass ihre chemischen und electrischen Eigenschaften parallel gehen, ob man berechtigt ist, die electrostatische Ladung der Ionen der chemischen Anziehung also etwas Besonderes *gegenüber*zustellen, weshalb endlich geschmolzene Salze und sogar gewisse feste Stoffe, sich als Electrolyte verhalten, das alles sind Fragen[1]), deren bisherige Beantwortung nur den Anhänger der Theorie der freien Ionen befriedigt hat.

Solche Schwierigkeiten sind nicht vorhanden, wenn man sich auf den hier vertretenen Standpunkt stellt:

Ein Chlornatriummolecül erzeugt in verdünnter wässeriger Lösung die *doppelte* Contraction wie ein Zuckermolecül. Das Chlornatriummolecül tritt daher in Bindung mit *zwei* Wassermolecülen. Die gewaltige auf Hunderte von Atmosphären sich beziffernde Anziehung des Wassers zu den Ionen lockert deren Verband, *ohne dass die Annahme einer Trennung erforderlich wäre.* Wenn nun ein auf diese Weise *ionisirtes* Chlornatriummolecül auf seinem Schlangenwege in der Flüssigkeit ein zweites, ein drittes etc. Chlornatriummolecül trifft, oder wenn sich mehrere Molecüle gleichzeitig treffen, so würde, wie dies Clausius und Williamson so überzeugend dar-

---

1) Vgl. u. a. den vortrefflichen Aufsatz von Fitzgerald, Journ. Chem. Soc. **60.** p. 504. 1896, sowie die neueren Kritiken der Theorie, insbesondere von Armstrong, Nature **55.** p. 78. 1896; Herroun, Nature **55.** p. 152. 1896; Pickering, Nature **55.** p. 223. 1897; Crompton, Proc. Roy. Soc. **180.** p. 109. 1896/97; vgl. Chem. Centrbl. **2.** p. 87. 1897.

gethan haben, das Zusammentreffen häufig so erfolgen, dass Dissociationen und Associationen der entgegengesetzt electrischen Theilchen stattfinden. Die Anzahl der Schwingungen eines in einer Flüssigkeit gelösten Theilchens ist ungefähr $= 10^{13}$ in der Secunde.[1]) Die Zahl der Zusammenstösse eines Chlornatriummolecüls mit anderen würde daher selbst in sehr verdünnter Lösung sich nach Tausenden und vielleicht Millionen pro Secunde beziffern, sodass die Zahl der Dissociationen und Associationen eine ausserordentlich häufige sein wird. Aber auf jede *Dissociation* erfolgt eine *Association*, und die Annahme freier Ionen wird ganz entbehrlich.

Möglich wäre es ja auch, dass die Anziehung des Wassers allein genügt, die Ionen auseinanderzureissen, dass die Ionen dann ständig wechselnde Hydratbindungen eingingen, und von den eine Kette von Ueberträgern bildenden Wassermolecülen anderen entgegengesetzt electrischen Theilchen genähert würden, mit denen sie sich verbänden, um sich alsbald wieder zu entfernen. Im letzteren Falle wäre die Zeit der Trennung der Ionen grösser als die der Vereinigung, doch unterscheidet sich auch diese Hypothese sehr wesentlich von derjenigen der electrolytischen Dissociation.

Mir ist überdies die erste nicht modificirte Hypothese von Clausius und Williamson die wahrscheinlichere. So würde die Annahme, dass ein nichtionisirtes und ein ionisirtes NaCl-Molecül durch die Formelsymbole NaCl, H_2O und NaCl, $2\,H_2O$ ausgedrückt werden, vom Standpunkte jener Hypothese aus vermuthlich zu der Formel $c_1^3 / c_2^2\, v = k$ oder

$$\frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^3}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2 v} = k$$

führen, d. i. die Formel von Rudolphi und van't Hoff.[2])

2) Vgl. J. Traube, Wied. Ann. **61.** p. 391. 1897. Diese Zahl wurde von mir berechnet aus der Geschwindigkeit und Weglänge der Flüssigkeitsmolecüle. Es ist gewiss bemerkenswerth, dass die Zahl von derselben Grössenordnung ist, wie die entsprechende Zahl für die Wärmewellen.

1) Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chem. **17.** p. 385. 1895; van't Hoff, l. c. **18.** p. 300. 1895.

Eine sichere Entscheidung lässt sich aber erst dann fällen, wenn eine weitere Prüfung der Guldberg-Wage'schen Theorie in Bezug auf den Einfluss des Lösungsmittels erfolgt ist.

Was nun die in vieler Beziehung so werthvolle Theorie der electromotorischen Kräfte betrifft, welche wir Nernst verdanken, so wird sich auch von dem hier vertretenen Standpunkte aus die Formel $\varepsilon = R\,T\,l\,n(P/p)$ übernehmen und beweisen lassen. Die *Interpretation* dieser Formel kann aber *nicht beibehalten werden.* Der Begriff des *Lösungsdruckes* oder der *Lösungstension* ist, wie mir scheint, zu verwerfen, denn ein Druck, welcher von dem *Lösungsmittel abhängt*[1]), ist nicht zu vergleichen mit dem Drucke einer vergasenden Flüssigkeit. Das was Nernst Lösungstension nennt, ist nichts anderes als die Differenz zweier inneren Drucke, zweier Anziehungen, nämlich Metall: Flüssigkeit — Metall: Metall, d. h. zweier Grössen, welche wir einzeln noch nicht kennen, und welche van der Waals Grösse a entsprechen.

Schon früher[2]) habe ich erwähnt, dass sehr wahrscheinlich das von mir aufgestellte Gesetz der *Molecularcontraction* dem electrolytischen Gesetze von Faraday entspricht.

Gleiche Aequivalente verschiedener Ionen bringen bei der Lösung in Wasser die gleiche Contraction (= 13,5 ccm) hervor und:

Gleiche Aequivalente verschiedener Ionen transportiren die gleichen Electricitätsmengen (96540 Coulombs).

In demselben Verhältnisse wie *Nernst's „Lösungsdruck"* zur *electromotorischen Kraft*, steht anscheinend die *Contraction von 13,5 ccm* zur *Electricitätsmenge* von *96540 Coulombs.* Wir haben hier die *Ursache* und *Wirkung.* [3]) Der *Contractions-*

---

1) Jones, Zeitschr. f. physik. Chem. **14.** p. 360. 1894.

2) J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **8.** p. 335. 1895.

3) Nach Beendigung dieser Mittheilung erhielt ich Kenntniss von den sehr interessanten Discussionen, zu welchen die Theorie des osmotischen Drucks und die electrolytische Dissociation in England Veranlassung gegeben hat. Vgl. Fitzgerald, Journ. Chem. Soc. **69.** p. 904. 1896; Whetham, Nature **54.** p. 571. 1896; Poynting, l. c. **55.** p. 33. 1896; Armstrong, l. c. **55.** p. 78. 1896; Lodge, Whetham und Herroun, l. c. **55.** p. 150. 1896; Sp. U. Pickering, l. c. **55.** p. 223. 1897; Lord Rayleigh, l. c. **55.** p. 253. 1897; Lord Kelvin, l. c. **55.** p. 272. 1897; J. W. Gibbs, l. c. **55.** p. 461. 1897; Larmor, l. c. **55.** p. 545. 1897;

welle — wenn man sich so ausdrücken darf — entspricht die gleiche *electrische Welle*, und es wäre somit die Möglichkeit gegeben, die „*electrostatischen Ladungen*“ der *Ionen* im Sinne der neueren Theorien in *Wellenbewegungen* des *Aethers* aufzulösen.

Berlin, Organ. Chem. Labor. d. Techn. Hochschule.

Crompton, Proc. Roy. Soc. **180.** p. 109. 1896/97; vgl. Chem. Centrbl. **2.** p. 87. 1897. Diese Discussion hat eine Anzahl interessanter neuer Gesichtspunkte in Bezug auf die Kritik der betreffenden Theorien ergeben. Leider muss zugegeben werden, dass man sich in England von Anfang an den Theorien kritischer gegenübergestellt hat, als bei uns. Man lese die Ansichten eines Fitzgerald, Armstrong, Lord Kelvin, Lord Rayleigh, Lodge u. a., die sämmtlich die grossen Mängel der Theorie zum Theil in sehr scharfen Worten hervorheben.

(Eingegangen 28. Juli 1897.)

14. *Bemerkungen zu meinen beiden Arbeiten über die Oberflächenspannung des reinen Wassers aus den Jahren 1894 und 1895; von Paul Volkmann.*

Hr. Quincke hat neuerdings zwei Arbeiten von mir[1]) einer Besprechung unterzogen[2]), die ich in jeder Hinsicht als unzutreffend und ungerechtfertigt zurückweisen muss.

Herr Quincke sagt von den Resultaten dieser Arbeiten, sie seien „weder neu noch überraschend". Abgesehen davon, dass meine Resultate in der That einiges Neue gebracht haben dürften, kann es doch wohl nur zu einem Theil als Aufgabe der Wissenschaft angesehen werden, Neues zu bringen; noch weniger darf es allerdings als Aufgabe der Wissenschaft bezeichnet werden, überraschen zu wollen. Die auf immer grössere Sicherung vorhandener Fundamente des wissenschaftlichen Systems bedachte Arbeit, und was damit zusammenhängt, die Bestimmung fundamentaler Constanten nimmt mit Recht in der messenden Physik einen weiten Spielraum ein. Die Geschichte der Wissenschaft ist reich an klassischen Arbeiten, die in erster Linie darauf ausgingen, gewisse Constante mit der Genauigkeit zu bestimmen, welche dem zeitweiligen Zustand der Messkunst entsprach.[3]) Solche Untersuchungen haben in einigen Fällen nebenher neue und überraschende Resultate gezeitigt, darum wird man aber noch nicht gerade das Neue und Ueberraschende als ein Kriterium für den wissenschaftlichen Werth solcher Arbeiten anzusehen haben.[4])

---

1) Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 633. 1894 und **56.** p. 457. 1895.

2) Quincke, Wied. Ann. **61.** p. 268. 1897.

3) Ich denke z. B. an die Ohmbestimmungen der letzten Jahrzehnte und an die wiederholte Bestimmung des electrochemischen Aequivalents des Silbers.

4) Ich gebe gerne zu, dass die Arbeit des Hrn. Quincke vom Jahre 1894 für mich neue und überraschende Resultate enthielt, das gab für mich aber gerade den Anstoss zu zweifeln und meine früheren Arbeiten wieder aufzunehmen.

Die Aufgabe, die ich mir in meinen beiden Arbeiten stellte, war die aus der Beobachtung von Steighöhen folgenden Oberflächenspannungswerthe des reinen Wassers mit der Genauigkeit zu bestimmen, die etwa durch die heutigen instrumentellen Hülfsmittel bedingt ist. Das Bedürfniss für solche Bestimmungen kann — glaube ich — nicht bestritten werden. Ein Blick in die Landolt-Börnstein'schen Tabellen lehrt, wie weit wir hier noch von der Kenntniss absoluter, wirklich zuverlässiger Werthe entfernt scheinen.

Meine Aufgabe musste verfehlt erscheinen, wenn ein derartiger Einfluss der Röhrensubstanz und eine derartige Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser auf die Bestimmung der Oberflächenspannung des Wassers wirklich besteht, wie sie Hr. Quincke nach seinen Beobachtungen vom Jahre 1894 behauptet hat.[1]) So trugen meine Beobachtungen vom Jahre 1894 einen vorbereitenden Charakter, die Einflusslosigkeit der Röhrensubstanz musste für meine Beobachtungsmethode vor allem nachgewiesen werden, im übrigen habe ich dabei z. B. die Temperaturmessungen noch nicht auf das Aeusserste getrieben, da ich ihren Einfluss zu studiren für meine definitive Hauptarbeit mir vorbehielt.[2])

Wie wenig Hr. Quincke der Würdigung dieser Aufgaben, die ich mir stellte, gerecht geworden ist, geht daraus hervor, dass er als Resultat meiner Bemühungen, absolute Werthe für die Oberflächenspannung des reinen Wassers zu finden, den in der ersten vorbereitenden Arbeit stehenden, vorläufig gefundenen Werth 7,38 [mg/mm] bei 20° hervorhebt, die in der zweiten Arbeit vom Jahre 1895 stehenden definitiven Werthe (7,40 für 20°) verschweigt, und dass er diese mit peinlicher Mühe und Sorgfalt unter grossem Aufwand von Zeit, Arbeit und Beobachtungsmaterial direct gefundenen Werthe auf gleiche Stufe mit dem von ihm 1877 aus drei vereinzelten Beobachtungen ohne nähere Temperaturangaben abgeleiteten Werth 7,35 [mg/mm] stellt.[3])

---

1) Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 15 u. 16. 1894.

2) Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 647 u. 648. 1894.

3) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 347 u. 371. 1877. Während gegenwärtig Hr. Quincke seinen Werth 7,35 für 20° verwerthet, lässt er ihn 1894 Wied. Ann. **52.** p. 3 unter den Werthen für 18° figuriren.

Die von mir in meiner zweiten Arbeit für jede einzelne sehr genau bestimmte Temperatur angegebenen Werthe der Oberflächenspannung sind aus zwei getrennten Beobachtungssätzen hervorgegangen. Das für eine bestimmte Temperatur angegebene Resultat des einzelnen Beobachtungssatzes gründet sich auf je drei Beobachtungen an 9 Röhren, also auf 27 Beobachtungen. Für Temperaturen, für welche beide Beobachtungssätze Auskunft geben, basirt das einzelne Resultat also auf 54 Beobachtungen und diese Beobachtungen weisen eine innere Uebereinstimmung auf, die in der überwiegenden Mehrzahl nur Abweichungen von der Ordnung $^1/_{1000}$ ihres Werthes erkennen lassen. Durch die Mittelnahme aus einer so grossen Zahl so gut übereinstimmender Beobachtungen dürfte eine Sicherheit der von mir p. 483 angegebenen Werthe bis auf nahezu $^1/_{10000}$ hervorgegangen sein. Diesen Werthen ist eine Grenze der Genauigkeit ausschliesslich durch minimale Temperaturschwankungen gesetzt.

Der von Hrn. Quincke angeführte Werth 7,35 ist durch Mittelnahme der drei vereinzelten Werthe

7,325 7,415 7,310

erhalten. Diese Werthe könnten sich nach den Angaben des Hrn. Quincke[1]) ebenso auf 15° C. wie auf 20° C. oder eine dazwischen liegende Temperatur beziehen. Im ersten Falle würde dann zum Vergleich nicht mein Werth 7,403, sondern mein Werth 7,478 in Betracht kommen.[2]) Und diese so wenig präcisirten, so wenig unter sich übereinstimmenden, ganz vereinzelt dastehenden Beobachtungen sind es, von denen Hr. Quincke sagt, dass sie mit meinen Werthen „fast genau übereinstimmen“.

Es würde verfehlt sein, wollte ich die Beobachtungen des Hrn. Quincke aus dem Jahre 1877 vom Standpunkt der rigorosen Anforderungen, die ich 1894 und 1895 an mich selbst stellte, bemängeln. Jede Arbeit will zunächst von dem Standpunkt und von den Gesichtspunkten aus beurtheilt sein, unter denen sie geschrieben ist. Aber ich muss es unter den

1) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 342. 1877.

2) Volkmann, Wied. Ann. **56.** p. 483. 1895. Es kommen zum Vergleich hier meine nominellen Werthe in Betracht.

obwaltenden Umständen als ganz verfehlt bezeichnen, wenn Hr. Quincke seinen zu ganz anderen Zwecken und unter ganz anderen Bedingungen ohne Temperaturmessungen abgeleiteten Werth 7,35 auf gleiche Stufe mit meinen unter peinlichster Angabe aller Umstände fundirten Werthen 7,478 bei 15° und 7,403 bei 20° C. stellt. Bei Untersuchungen, wie ich solche unternahm, kommt eben alles darauf an, *wie* ein Werth gewonnen wird, *nicht*, *was* für ein Werth gewonnen wird.

Von meiner letzten Arbeit, in der ich unter Rücksicht auf alle meine bisher gesammelten Erfahrungen und unter weiteren Verbesserungen der Methode der Steighöhen eine definitive Bestimmung der absoluten Oberflächenspannung des reinen Wassers bei einer Reihe von Temperaturen erstrebte, weiss Hr. Quincke nichts anderes zu sagen, als dass sie dieselben Temperaturcoefficienten für die specifische Cohäsion des Wassers, wie die älteren Messungen ähnlicher Art ergeben habe. Ich kann darauf nur erwidern, die Bestimmung dieser Temperaturcoefficienten ist so wenig das Ziel und der Zweck meiner Arbeit gewesen, dass ich mich an keiner Stelle der kleinen Mühe unterzogen habe, solche Temperaturcoefficienten zu berechnen und mit den Werthen meiner Vorgänger zu vergleichen.

Dass ich die Arbeiten von Brunner, Frankenheim und Wolf in der absoluten Bestimmung der Oberflächenspannung des Wassers nicht nur erreicht, sondern überholt habe, dürfte schon aus meinen einleitenden Bemerkungen zu meiner letzten Arbeit p. 459 ersichtlich sein; Brunner beobachtet überhaupt nur an einem Rohr, dessen Querschnitt er durch Quecksilberwägung bestimmt, Wolf beobachtet an zwei Röhren und findet für jede andere Werthe. Ich habe unabhängig von Röhrensubstanz und Röhrenweite in strengster Uebereinstimmung mit der Theorie an einer Menge von Röhren constante Oberflächenspannungswerthe ableiten können. Diese Werthe, welche ich mich als absolute Werthe zu bezeichnen für berechtigt halte, waren andere als sie von Brunner, Frankenheim, Wolf und neueren Forschern aufgestellt sind.

Im weiteren wendet sich Hr. Quincke gegen mein nasses Verfahren[1]), sagt, dass er es seit 40 Jahren vielfach benutzt, 1861 ausführlich beschrieben hätte, dann aber wegen der seit 35 Jahren bekannten Uebelstände zu Gunsten seines trockenen Verfahrens aufgegeben habe.

Abgesehen davon, dass die erwähnten Uebelstände bei engen Röhren schon seit 52 Jahren aus einer Arbeit von G. Hagen[2]) bekannt sind, würden diese Bemerkungen zutreffend sein, wenn Hr. Quincke bei allen bisherigen Besprechungen meiner Arbeiten nicht *einen* Umstand consequent übersehen, bez. verschwiegen hätte, nämlich den, *dass ich mein nasses Verfahren für erheblich weitere Röhren ausgebildet und verwerthet habe, als solche von meinen Vorgängern verwendet sind.* Meine Vorgänger haben im wesentlichen mit wirklichen Capillarröhren (ausgezogenen Haarröhrchen) beobachtet. Meine Beobachtungen fangen erst mit Röhrenweiten an, bei denen andere Beobachter in der Regel aufhören. Das Intervall meiner Röhrenweiten liegt zwischen 0,6—2,9 mm Durchmesser. Erst in seiner letzten Arbeit von 1894 ist Hr. Quincke auf Capillare eingegangen, die in einigen wenigen Fällen den Durchmesser 1,5 mm erreichten.

Die Wahl meiner Röhrenweiten hat immer einer doppelten Anforderung entsprochen: einmal sollten die Unsicherheiten in der Bestimmung der Steighöhen und der Röhrendurchmesser einen nahezu gleich grossen, d. h. den geringsten Einfluss auf den zu berechnenden absoluten Werth der Oberflächenspannung ausüben[3]) — ein Umstand, der von meinen sämmtlichen Vorgängern nicht die genügende Berücksichtigung gefunden hat — sodann war für die durch den ersten theoretischen Gesichtspunkt gegebene Röhrenweite bei dem nassen Verfahren zugleich der anderen theoretischen Forderung der leichten Verschiebbarkeit der Flüssigkeitssäule genügt.

Mir hat es gänzlich fern gelegen in dem Reinigungsverfahren meiner „Glasröhren mit Kalilauge oder Salpeter-

---

1) Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 642. § 7. 1894.

2) G. Hagen, Pogg. Ann. **67.** p. 24. 1846. (Aus den Denkschriften der Berliner Akademie für 1845.)

3) Volkmann, Wied. Ann. **11.** p. 181. 1880 u. **17.** p. 354. 1882.

säure und Nachspülen mit reinem Wasser" irgend welche besonderen Prioritätsansprüche zu erheben. Bei der Sorgfalt und dem Umfang meiner Messungen hielt ich es aber für nöthig mitzutheilen, wie ich verfahren hätte, damit kein Zweifel bestände, unter welchen Verhältnissen und Bedingungen ich die bemerkenswerthe Constanz meiner Beobachtungsresultate erhalten habe.

Ich habe die alten Erfahrungen des Hrn. Quincke vom Jahre 1861, nach denen „Wasser bei längerer Berührung mit der Glaswand unbeweglich wird", *für enge Capillarröhren* schon gelegentlich meiner ersten Arbeit 1880 bestätigt gefunden, und würde für solche engen Röhren das nasse Verfahren ebenso verwerfen, wie Hr. Quincke — aber ich muss es für verfehlt halten ein Verfahren, welches unter angemessenen Bedingungen zu ausgezeichneten Resultaten geführt hat, einfach deshalb zu verwerfen, weil es unter anderen, wenig angemessenen Bedingungen sich nicht bewährt hat.

Unter Berücksichtigung der von mir angewandten Röhrenweiten gewinnt auch das von mir beschriebene Reinigungsverfahren eine ganz andere praktische Bedeutung, als die von Hrn. Quincke 1861 beschriebene Manipulation. Die Bewegung des Wassers durch meine weiten Röhren unter Anwendung einer an die Wasserleitung angeschlossenen Wassersaugpumpe war jedenfalls eine ungleich energischere, als die durch eine Luftpumpe hervorgerufene Bewegung in Hrn. Quincke's engen Röhren vom Jahre 1861, wie solche zum Studium der inneren Reibung der Flüssigkeiten angemessen sein mag.

Hr. Quincke hat mein nasses Verfahren noch nach anderen Richtungen angegriffen:

Ich habe nicht den geringsten Zweifel an den mit electrischen Methoden geführten Nachweis, dass die Glaswand aufgelöst und diese Glaslösung besonders an der Röhrenwandung angesammelt wird; ich habe von der Empfindlichkeit gewisser Methoden nach dieser Richtung unter Bezugnahme auf Beobachtungen von Warburg und F. Kohlrausch in der Einleitung zu meinen beiden Arbeiten geradezu gesprochen. Die Unempfindlichkeit solcher Einflüsse auf Beobachtungen von Steighöhen ist aber von mir nicht einfach „bestritten", wie Hr. Quincke angiebt, sondern sie ist für mein nasses Verfahren durch Beobachtungen erhärtet.

Ausführlich geht Hr. Quincke auf die von mir beobachtete „nicht allzu häufig eintretende Erscheinung des flossartigen Abfliessens von kleinen Oberflächentheilen der Wandschicht“ auf die Oberfläche des Meniscus[1]) ein. Seine Bemerkungen darüber deuten mir darauf hin, dass ihm eine andere mir auch bekannte und anfänglich leicht zu verwechselnde Erscheinung[2]) unter meiner Bezeichnung vorschwebt, und dass er keine Gelegenheit gehabt hat, die von mir beschriebene Erscheinung zu sehen, bei der von einer Unterbrechung der Wandschicht oder von tropfenartigen Anschwellungen oder Einschnürungen nicht die Rede war. Es handelte sich bei dem, was ich sah, um ein glatt ohne wesentliche Randbildung auf der Wandschicht aufliegendes kleines Floss. Um eine Anschauung zu geben, wie häufig diese Erscheinung eintrat, will ich bemerken, dass sie etwa unter 30 Beobachtungen einmal stattfand. Schon hieraus geht hervor, dass man dieser Erscheinung nicht allzuviel Beachtung zu schenken hat.

Wenn Hr. Quincke die von mir gegebene Erklärung bestreitet, wonach die Erscheinung auf einer momentanen kleinen Abkühlung des Meniscus beruht, wird zu berücksichtigen sein, dass seine Vorstellung an „enge Capillarröhren“ gebannt ist. Schon bei dem Herausheben meiner weiten Röhren aus der zum Aufbewahren der Röhren dienenden Flüssigkeit wurde bei der leichten Verschiebbarkeit der Flüssigkeitssäule der grössere Theil der Röhre mit der trockenen Zimmerluft gefüllt, und es konnte bei der Weite der Röhre eine Verdampfung an den seitlich freigelegten Flüssigkeitswänden eintreten. Diese Auffassung steht in keinem Widerspruch zu der von Hrn. Quincke angeführten Thatsache[3]), dass „das Volumen eines Wasserfadens in einer Capillarröhre nur sehr langsam durch Verdunstung abnimmt“.

Ich möchte also die von mir gegebene Erklärung für die ganz secundäre, seltene Erscheinung des „flossartigen Abfliessens“ aufrecht erhalten. Im übrigen möchte ich noch einmal darauf hinweisen, dass diese Erscheinung nur bei meinen engsten Röhren eintrat, und dass sie vielleicht schon

1) Volkmann, Wied. Ann. **56.** p. 456. 1895.
2) Volkmann, Wied. Ann. **56.** p. 457. 1895.
3) Quincke, Wied. Ann. **61.** p. 269. 1897.

auf die natürliche Grenze deutet, die dem nassen Verfahren nach der Seite der kleinen Querschnitte eigen zu sein scheint. Hängen meine „flossartigen Gebilde“ mit Zersetzungsproducten des Glases zusammen, was ich nicht durchaus bestreiten will, so wäre auch an eine vorübergehende, scheinbare und unbedeutende Vergrösserung der Oberflächenspannung im Sinne der bekannten Oberflächenspannungsgesetze der Salzlösungen zu denken, wovon ich in meiner ersten Arbeit gesprochen habe.[1]) In keinem Falle ist zur Erklärung die Endlichkeit des Randwinkels heranzuziehen, wovon nun weiter die Rede sein soll.

Hr. Quincke hat gegen mich den Vorwurf erhoben, dass ich in den Glasröhren, die nach meinem „nassen Verfahren“ gereinigt waren, nicht seine Messungen des Randwinkels von Wasser gegen Glas wiederholt hätte; er zweifelt nicht daran, dass ich dann den Randwinkel von Null verschieden gefunden hätte.

Für diese Anregung kann ich Hrn. Quincke nur dankbar sein; ist doch nun von ihm ein experimentum crucis genannt, welches ihn zwingen müsste, meine Beobachtungen und Messungen als einwandsfrei anzuerkennen.

Ich war offen gestanden noch bis zum Erscheinen der letzten Note im Zweifel, ob der von mir stets als berechtigt anerkannte und hervorgehobene Satz, man dürfe nicht ohne weiteres den Randwinkel Null setzen, von Hrn. Quincke gerade gegen meine Arbeiten verwerthet würde. Seine Note vom Jahre 1886 liess eine solche Deutung zu. In meiner Entgegnung nahm ich gegen die Möglichkeit einer solchen Deutung Stellung[2]) und führte p. 142 neue Beobachtungen an ebenen Glasplatten an, bei denen aus dem stetigen Uebergang der Newton'schen Farben geschlossen werden konnte, dass sich für Wasser und Glas ein verschwindender Randwinkel erzwingen liesse.

Auch in seiner Note vom Jahre 1894 theilt Hr. Quincke Beobachtungen mit, aus denen hervorgeht, dass der Randwinkel von Wasser gegen Glas Null sein kann. Warum sollte

1) Volkmann, Wied. Ann. **53**. p. 661. 1894.
2) Volkmann, Wied. Ann. **28**. p. 135. 1886.

das, was Hr. Quincke nach seiner trockenen Methode erreicht hatte — nämlich einen verschwindenden Randwinkel — mir nach meinem nassen Verfahren unter allen Umständen versagt sein? Bei den vollkommen geschützten Innenwandungen meiner Röhren, die durch eine zusammenhängende, an keiner Stelle unterbrochene Wandschicht bedeckt waren, liess sich in der That nicht einsehen, wie hier ein endlicher Randwinkel zu Stande kommen könnte.

Aber auch gesetzt den Fall, dass ein Zweifel über das Verschwinden des Randwinkels bei meinen Röhrenbeobachtungen bestehen konnte, wie war die überraschend grosse Constanz der Oberflächenspannungswerthe erklärbar, welche aus meinen Beobachtungen an Röhren von verschiedener Weite (0,6 bis 2,9 mm), aus verschiedener Substanz, bei Temperaturen zwischen 0 und 40° folgte?

Es ist bekannt, dass, wo endliche Randwinkel auftreten, auf alles andere, als auf eine Constanz dieser Randwinkel zu rechnen ist. Nicht dass dadurch ein Widerspruch mit dem theoretischen Satz von der Constanz des Randwinkels hervorgerufen wird; dieser Satz macht vielmehr darauf aufmerksam, wie empfindlich die Bedingungen sind, für welche er gilt und von denen er abhängt (absolute Gleichheit und Constanz der Berührungsschichten, absolut leichte Verschiebbarkeit der Contactlinie). Ist die grosse Constanz meiner Beobachtungswerthe bei verschwindendem Randwinkel nicht weiter auffallend, bei endlichem Randwinkel wäre sie wunderbar! Unter Anwendung verschiedener Röhrensubstanzen und Röhrenweiten sollte wirklich immer derselbe endliche Randwinkel sich einstellen![1]

---

1) Je weiter man sich in die Möglichkeit vertieft, in meine Beobachtungen mit der Annahme eines endlichen Randwinkels hineinzugehen, um so unwahrscheinlicher wird sie. Es mag hier noch darauf hingewiesen werden, dass bei endlichem Randwinkel ω sich meine Beobachtungen mit weiten Röhren nach der von mir in Wied. Ann. **11.** p. 179 gegebenen Formel berechnen würden. In dieser Formel kommt ω nicht bloss in der Verbindung $r \cos \omega$ vor, und daraus folgt, dass dann unter Zugrundelegung eines endlichen Randwinkels die Constanz meiner unter Zugrundelegung eines verschwindenden Randwinkels berechneten Oberflächenspannungswerthe wieder theilweise verloren gehen und sich eine Abhängigkeit der Oberflächenspannungswerthe von der Röhrenweite scheinbar einstellen würde.

In der Regel sucht man „den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht“, glaubt man das Gesetz zu haben, wenn die Constanz, welche die Theorie fordert, aus den Beobachtungen hervorgeht. Hier sollte es anders sein?

Allen diesen inneren Gründen hat Hr. Quincke seine Zustimmung versagt, und so habe ich denn, um ein übriges zu thun, seiner Anregung Folge geleistet und die von ihm angegebene Methode an Röhren seiner und meiner Art an Wasser studirt und kann darüber folgendes mittheilen:

Ich habe zunächst, um die Methode kennen zu lernen, absichtlich mit trockenen Röhren operirt, um endliche Randwinkel zu erzwingen. Ich kann dann die Beschreibung der Erscheinung, wie sie Hr. Quincke gegeben hat, als in jeder Beziehung zutreffend bezeichnen. Die leuchtende Stelle der Contactlinie verschwindet im Falle endlicher Randwinkel bei einer gewissen Neigung des Auges scharf und plötzlich. Bei capillar ausgezogenen Röhren, wie solche Hr. Quincke benutzt hat, empfand ich dadurch Schwierigkeiten, dass es mir nicht recht gelang, absolut gerade Capillare zu erhalten; meine dickwandigen Röhren waren gerade. Bereitete ich meine geraden Röhrenstücke nach meinem nassen Verfahren vor, so konnte ich die leuchtende Stelle der Contactlinie nicht scharf und plötzlich verschwinden sehen, sie wurde schwächer und zarter, dabei wurde das umgebende Gesichtsfeld besonders bei der starken Wandung meiner Röhren infolge der auch von Hrn. Quincke erwähnten störenden Reflexe (z. B. Reflexion des auf die innere Röhrenwandung nicht ganz axial auffallenden Lichtes), heller und heller. Bei einer bestimmten Neigung hob sich der vorher gerade noch wahrnehmbare helle Strich der Contactlinie gegen die Umgebung nicht mehr ab. Meine Beobachtungen, bei denen ich vor allem dafür sorgte, dass die letzten Spuren von Kalilauge von der inneren Wandung der Röhren entfernt waren, bezogen sich auf vier verschiedene Röhren von 0,5 bis 1 mm lichter Weite und von ca. 2 mm Wandstärke. Meine Beobachtungen ergaben für die verschwindende Stelle eine Neigung von 2 bis 3°. Mein Assistent Hr. Dr. E. Maey konnte an ganz alten sehr dünnwandigen Capillaren von 2 mm lichter Weite (aus dem Nachlass von F. Neu-

mann) die helle Linie bis zu einer Neigung von 1,5 bis 1,75° verfolgen.[1])

Die helle Linie scheint bei weiteren Röhren sich näher zum Rande verfolgen zu lassen, als bei engeren Röhren, und ebenso bei dünnwandigen Röhren näher als bei dickwandigen.

Ich kann nach diesen Erfahrungen mein Urtheil über die Quincke'sche Methode dahin abgeben: Die Methode liefert brauchbare Resultate für endliche Randwinkel grösser als 3°, für Randwinkel kleiner als 3° versagt sie. Diese Auffassung dürfte vielleicht auch nach den Quincke'schen Beobachtungen bestätigt erscheinen, da in seiner Arbeit nirgends Randwinkel von 3° und darunter angegeben sind.[2])

Ich halte im speciellen es nicht für erwiesen, dass die an meinen Röhren beobachteten 2—3° sich wirklich auf den Randwinkel beziehen sollen. Einmal scheint, wie gesagt, für so kleine Winkel die Methode zu versagen, sodann ist zu berücksichtigen, dass bei meinem nassen Verfahren ja die ganze innere Wandung mit einer Flüssigkeitsschicht bedeckt bleibt, welche die Wahrnehmung sehr geringer Neigungen praktisch zur Unmöglichkeit machen dürfte; denn nach dem Ergebniss meiner Messungen von 1894 und 1895 hat man sich vorzustellen, dass die Randlinie des Meniscus gar nicht auf der Wandschicht, sondern thatsächlich erst auf der Röhrenwandung liegt.

Aber auch wenn Hr. Quincke die von mir beobachteten Grenzwerthe 2—3° in seinem Sinne verwerthen wollte, was ich nicht billigen würde, wäre damit die Differenz meiner und seiner Resultate kaum um Haarbreite verschoben; wie ja auch Hr. Quincke selbst angemerkt hat, haben sehr kleine Randwinkel bei der Berechnung der Oberflächenspannung keinen Einfluss. *Als Resultat meines Studiums der neuen Methode des Hrn. Quincke ist also in Uebereinstimmung mit meinen bisherigen Gründen anzusehen, dass bei meinen nach dem nassen Verfahren vorbereiteten Röhren der Randwinkel von Wasser gegen Glas wirklich Null war.*

1) Es handelt sich bei diesen Angaben bereits um den von Hrn. Quincke mit w bezeichneten Winkel.

2) Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 14. 1894.

Hr. Quincke hat seiner Besprechung meiner Arbeit noch einige Aeusserungen persönlicher Natur hinzugefügt, auf welche ich nur zu einem Theil zu erwidern für angemessen und nöthig erachte.

Hr. Quincke hat sehr Unrecht gethan, meinen Satz[1]), in dem ich von der Anregung sprach, welche die gegenwärtig mir zur Verfügung stehenden Hülfsmittel zur Wiederaufnahme alter Studien mir gewährten, zu zerstückeln, in einen anderen Zusammenhang zu bringen und polemisch zu verwerthen. Diese Hülfsmittel haben thatsächlich die 1895 erreichte Genauigkeit meiner Werthe erst möglich gemacht.

Ein Irrthum meinerseits hat in dem einen Punkte bestanden, dass ich mir auf Grund der bisher vorliegenden Arbeiten die Vorstellung gebildet hatte, Hr. Quincke halte die praktische Herstellung reiner Wasseroberflächen für so schwierig, dass sie selbst bei seinen Beobachtungen immer nur näherungsweise erreichbar gewesen sei; ich hatte geglaubt, dass darauf Hr. Quincke die Inconstanz seiner Beobachtungsresultate schöbe. In dieser Auffassung hatte ich zwar nicht gesagt, „er hätte seine Messungen zu Gunsten der grösseren Werthe ausgesucht“, sondern ich hatte gesagt, dass Hr. Quincke aus dem Grunde, weil höhere Oberflächenspannungen reineren Wasseroberflächen entsprechen, die grössten Werthe der Oberflächenspannung als dem wahren Werthe am nächsten liegend betrachten müsse. Diese Auffassung habe ich nach der Entgegnung jetzt einfach zurückzunehmen. Hr. Quincke stellt an die Constanz seiner unter gleichen oder doch wenigstens sehr nahe gleichen Bedingungen angestellten Beobachtungen eben andere Ansprüche als ich.

Dass Hr. Quincke „den Randwinkel von Wasser in Capillarröhren mit neuen Methoden direct gemessen, von 0° verschieden gefunden und bei der Berechnung der Oberflächenspannung an capillaren Steighöhen berücksichtigt habe“, diesen Umstand zu erwähnen hatte ich in meinen beiden Arbeiten nicht die geringste Veranlassung, denn einmal hat Hr. Quincke nach seiner neuen Methode den Randwinkel von Wasser in Capillarröhren selbst in einer ganzen Reihe von Fällen direct

1) Volkmann, Wied. Ann. **53.** p. 634. 1894.

gleich Null gefunden, und dann handelte es sich in meinen Arbeiten in erster Linie nicht um Besprechung der Quincke'schen Arbeit, sondern um eigene Untersuchungen. Nur insofern ich bei meinen Beobachtungsresultaten in Conflict mit seinen Resultaten gerieth, hatte ich Veranlassung auf seine Arbeiten zurückzukommen. Mit seiner Feststellung endlicher Randwinkel in Capillarröhren nach neuer Methode bestand ein solcher Conflict in keiner Weise, denn mit der Möglichkeit endlicher Randwinkel von Wasser gegen Glas glaube ich stets ebenso wie mein hochgeehrter Gegner gerechnet zu haben.[1])

Hr. Quincke hat meine Arbeiten zu sehr als eine Polemik gegen sich betrachtet, meine zweite definitive Arbeit ist ihrer Natur nach überhaupt nicht polemisch. Ich möchte die Schwierigkeit einer Verständigung anders als Hr. Quincke in unseren verschiedenen Anschauungen von der Rolle und der Bedeutung der Theorien in der Physik sehen. Nicht dass ich auf dem Standpunkt stände, dass für mich die Theorien allzeit bindenden Werth haben, aber für mich sind die Theorien willkommenere Mittel die Bedingungen und Voraussetzungen schärfer hervorzukehren, unter denen sich Behauptungen aus Beobachtungen ableiten lassen, und vor allem willkommenere Mittel für Beobachtungen leitende Gesichtspunkte herzugeben.

Die älteren Arbeiten des Hrn. Quincke sind stärker

1) Volkmann, Liebig's Ann. **228.** p. 98 f. 1884; Wied. Ann. **28.** p. 135 f. 1886.

Mit der Darstellung obigen Sachverhaltes dürfte sich auch der persönliche Vorwurf meines Gegners erledigen, „ich hätte seine neuen Methoden in meinem Bericht für die Fortschritte der Physik mit Stillschweigen übergangen". Bei den wiederholten Aufforderungen der Redaction in der Kürze der Berichte weiter und weiter zu gehen, ist es immer schwerer geworden den Wünschen der Autoren gerecht zu werden. Ich habe mich in meinem Referat auf die Mittheilung der *Resultate* beschränkt, auf welche ich Werth legen musste. Kritisch dürfte mein Bericht nicht befunden werden; man vergleiche auch meinen durchaus anerkennenden Bericht über eine andere Arbeit des Hrn. Quincke zwei Seiten später.

Dass ich mit meinen Referaten nicht besondere, etwa persönliche Zwecke verfolgen wollte, mag daraus ersehen werden, dass ich ohne äussere Veranlassung schon am Anfang dieses Jahres die Redaction der Fortschritte gebeten habe, auf meine weitere Mitwirkung an den Berichten von 1897 an verzichten zu wollen.

durch theoretische Gesichtspunkte beherrscht, und darum kann ich mich mit ihnen enger befreunden, wenngleich in ihnen schon ein stärkerer Zweifel an dem Werth der Theorien bisweilen hervortritt, als ich ihn zu theilen vermag. Aber in den späteren Arbeiten des Hrn. Quincke spielen die Theorien eine andere Rolle, die mir bis jetzt klar zu durchschauen noch nicht gelungen ist, und mit der er aus Vorsicht vielleicht noch zurückhält. Es wäre sehr dankenswerth, wenn über diesen Punkt gelegentlich Aeusserungen fielen.

Die Resultate des Hrn. Quincke[1]), dass mit Capillarröhren aus derselben Glassorte die Oberflächenspannung des Wassers um so grösser gefunden wird, je grösser der Durchmesser der Capillarröhre ist, und dass man die Oberflächenspannung des Wassers in Capillarröhren aus verschiedenen Gläsern verschieden findet, in Verbindung mit den weiteren Resultaten, dass die Zersetzungsproducte des Glases diese Erscheinung nicht ausreichend erklären, scheinen mir nur die Deutung zuzulassen, dass Hr. Quincke den Werth der vorhandenen Capillaritätstheorien für unsere gegenwärtige Kenntniss der Oberflächenspannungserscheinungen bestreitet oder doch wenigstens einschränken will. Dieser Deutung widerstreitet andererseits aber wieder die Frage, weshalb gerade das strittige Wasser als Beobachtungsobject gewählt ist, warum nicht auch wie bei mir zugleich Versuche an anderen netzenden Flüssigkeiten, wie z. B. Toluol und Benzol gemacht sind?

Meine bisherigen Oberflächenspannungsarbeiten haben bei steter Hervorkehrung theoretischer Gesichtspunkte den entgegengesetzten Gang gehabt. Die Beobachtungen der Steighöhen zwischen parallelen Platten und in Röhren von nahezu kreisförmigem Querschnitt führten mich in meiner ersten Arbeit 1880 zur Bestätigung und Vertheidigung der Theorie nach einer Seite[2]), die von Wilhelmy und wohl auch von Hrn. Quincke mit angegriffen war. Meine Beobachtungen von 1880 und 1882 wiesen noch den Mangel auf, dass die Einführung

1) Quincke, Wied. Ann. **52.** p. 15. 16. 1894.

2) Hr. Lohnstein hat in seiner Anmerkung, Wied. Ann. **44.** p. 52. 1891, übersehen, dass meine Beobachtungen an Röhren mit solchen an parallelen Platten combinirt waren.

einer Wandschicht von gewisser Dicke nöthig erschien, die Uebereinstimmung mit der Theorie herzustellen. Ich betrachte es als ein werthvolles Ergebniss meiner Messungen von 1894 und 1895, dass sich unter Anwendung vollkommenerer Hülfsmittel zur Durchmesserbestimmung diese Einführung einer Wandschicht als überflüssig ergab.[1]) Je genauer ich in der Lage war, Oberflächenspannungen nach meinen Methoden zu messen — und ich habe mich dabei nicht bloss auf Wasser beschränkt, sondern meine Beobachtungen auf andere netzende Flüssigkeiten, wie Toluol und Benzol ausgedehnt — um so stärker schienen die theoretischen Grundlagen bestätigt, die Hr. Quincke früher in Zweifel gezogen, und gegenwärtig vielleicht ebenso bezweifelt, ohne davon zu sprechen.

1) Das gab ja auch die Nachmessung der 1882 verwandten Röhrenweiten Wied. Ann. **53.** p. 665. 1894. Die hier noch bestehende Differenz zwischen 14,86 und dem 1894 gefundenen Werth 14,79 hat sich nach meinen Beobachtungen von 1895 weiter zu Gunsten von 14,83 verschoben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Luft meines Beobachtungsraumes von 1882 wesentlich feuchter war, als die von 1894—95; es bestand 1882 also keine so grosse Temperaturdifferenz zwischen Kuppe und Niveau wie 1894. Im übrigen war auf die Temperaturmessungen 1882 nicht entfernt die Sorgfalt, wie später verwandt.

Königsberg i. Pr., im Juli 1897.

(Eingegangen 12. Juli 1897.)

15. *Ueber einige nicht umkehrbare Processe;*
von Anton Wassmuth.

Eine gewisse physikalische Erscheinung sei charakterisirt durch die voneinander unabhängigen Variabeln $p_1 \ldots p_n$ und die Zeit t. Die actuelle Energie des betrachteten Systems möge durch: $L = \frac{1}{2} \Sigma a_{\mu,\nu} \dot{p}_\mu \dot{p}_\nu$ und die für irgend eine virtuelle Veränderung benöthigte Arbeit durch: $\Sigma P_i \delta p_i = - \delta V$ dargestellt werden, wo die P_i Kräfte allgemeiner Natur mit dem Potential V vorstellen und die a entweder constant oder Functionen der p, nicht aber der $\dot{p} = (dp)/(dt)$, sind. Der Veränderung sollen sich sogenannte Reibungs- oder Zähigkeitskräfte, das ist hier solche, die proportional den Geschwindigkeiten sind, entgegenstellen. Dann wissen wir seit Rayleigh, dass zu der Kraft P_μ hinzutritt die Kraft: $-(\partial F)/(\partial \dot{p}_\mu)$, wenn unter F, der sogenannten Zerstreuungsfunction, ein Ausdruck von der Form: $F = \frac{1}{2} \Sigma b_{\mu\nu} \dot{p}_\mu \dot{p}_\nu$ verstanden wird. Demnach lautet die μte Lagrange'sche Gleichung:

$$Q_\mu = \frac{d}{dt}[a_{1\mu}\dot{p}_1 + a_{2\mu}\dot{p}_2 + \ldots + a_{n\mu}\dot{p}_n] - P_\mu$$
$$+ [b_{1\mu}\dot{p}_1 + \ldots] = 0.$$

Da diese Gleichung in allen ihren Summanden dieselbe Dimension aufweisen muss, so wird man setzen können:

$$a_{1\mu} = \tau_{1\mu} \cdot b_{1\mu}, \quad a_{2\mu} = \tau_{2\mu} \cdot b_{2\mu} \text{ etc.},$$

wo die verschiedenen τ Zeiten, die sogenannten Relaxationszeiten, vorstellen.

Zerlegt man analog L und F, sodass:

$$L_{\mu\nu} = \tfrac{1}{2} a_{\mu\nu} \dot{p}_\mu \dot{p}_\nu, \quad F_{\mu\nu} = \tfrac{1}{2} b_{\mu\nu} \dot{p}_\mu \dot{p}_\nu, \quad L_{\mu\nu} = \tau_{\mu\nu} \cdot F_{\mu\nu};$$
$$L = \Sigma L_{\mu\nu} = \Sigma \tau_{\mu\nu} F_{\mu\nu}$$

und

$$\frac{dL}{dt} = \Sigma \tau_{\mu\nu} \cdot \frac{dF_{\mu\nu}}{dt}$$

wird, so liefert schliesslich die bekannte[1]) Gleichung:

$$\frac{dL}{dt} + \frac{dV}{dt} = -2F,$$

die nichts anderes als das Princip der Erhaltung der Energie wiedergiebt, die Beziehung:

$$\Sigma \tau_{\mu\nu} \frac{dF_{\mu\nu}}{dt} + \frac{dV}{dt} = -2F.$$

Wäre nun $(dV)/(dt) = 0$, also Kräfte gewöhnlicher Art *nicht* vorhanden, so müsste:

$$\text{(I)} \qquad \Sigma \tau_{\mu\nu} \frac{DF_{\mu\nu}}{Dt} = -2F$$

sein, wenn für diesen Fall die Differentiation durch D dargestellt wird. Das ist, etwas weniges verallgemeinert, die so *merkwürdige*, zuerst von L. Natanson[2]) auch für viele andere, nicht umkehrbare Processe erwiesene Beziehung. Sind sämmtliche τ einander gleich, so wird:

$$\text{(II)} \qquad \tau \frac{DF}{Dt} = -2F.$$

Neben rein dynamischen Erscheinungen bietet insbesondere die Darstellung der Electricität und des Magnetismus durch die Maxwell'schen Gleichungen, deren Ableitung auf Grund seiner Boltzmann'schen Grundideen nun gegeben werden soll, ein passendes Beispiel zur Illustration des Gesagten.

Zu dem Ende sei angenommen, dass in einem irgendwie elastischen Aether eine Bewegung stattfände, die an einer Stelle durch das Auftreten eines Vectors mit den rechtwinkeligen Componenten P, Q, R charakterisirt sei. Die actuelle Energie L in der hinreichend klein angenommenen Volumeinheit sei gegeben durch

$$\text{(1)} \qquad L = \frac{K}{8\pi}[P^2 + Q^2 + R^2],$$

1) Routh, Dynamics I. p. 343. In der That ist die Arbeit der Reibungskräfte in der Zeit dt gleich

$$\Sigma - \frac{\partial F}{\partial \dot{p}_\mu} \frac{dp_\mu}{dt} dt = -2F.dt.$$

2) L. Natanson, Ueber die Gesetze nicht umkehrbarer Vorgänge. Ztschr. f. physik. Chemie 21. p. 193—217. 1896.

wo K eine Constante des Aethers vorstellt. Infolge dieser Bewegung sollen in dem Aether innere Kräfte geweckt werden, deren potentielle Energie V durch:

$$(2) \qquad V = \frac{\mu}{8\pi}\left[\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2\right]$$

ausgedrückt sei. Die (rechtwinkeligen) Vectorcomponenten α, β, γ sollen bestimmt sein durch die Gleichungen:

$$(3) \qquad \begin{cases} \mu \dfrac{d\alpha}{dt} = \dfrac{dR}{dy} - \dfrac{dQ}{dz}, \qquad \mu \dfrac{d\beta}{dt} = \dfrac{dP}{dz} - \dfrac{dR}{dx}, \\ \mu \dfrac{d\gamma}{dt} = \dfrac{dQ}{dx} - \dfrac{dP}{dy} \end{cases}$$

und durch die Bedingung, dass die α, β, γ vor einer bestimmten, längeren Zeit sämmtlich Null waren.

Die α, β, γ hängen wohl durch die Gleichung

$$(4) \qquad \frac{d}{dt}\left[\frac{d(\mu\alpha)}{dx} + \frac{d(\mu\beta)}{dy} + \frac{d(\mu\gamma)}{dz}\right] = 0$$

zusammen; hingegen sind die P, Q, R unabhängig voneinander, da (4) erfüllt wird, was immer P, Q, R bedeuten. Es muss demnach erlaubt sein, zu setzen:

$$(5) \qquad P = \frac{dp_1}{dt} = \dot{p}_1, \qquad Q = \frac{dp_2}{dt} = \dot{p}_2, \qquad R = \frac{dp_3}{dt} = \dot{p}_3,$$

wo nun die p_1, p_2, p_3 generelle Coordinaten darstellen. Es liegt nun ein mechanisches Problem vor, für das die actuelle Energie durch (1), die potentielle durch (2), (3) und (5) gegeben sind. Dabei ergeben die Gleichungen (3) mit Benutzung von (5):

$$\mu \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\frac{dp_3}{dy} - \frac{dp_2}{dz}\right] \text{etc.},$$

d. i. wenn mit dt multiplicirt und hierauf von $t = -\infty$ bis $t = t$ integrirt wird:

$$(6) \quad \mu\alpha = \frac{dp_3}{dy} - \frac{dp_2}{dz}, \quad \mu\beta = \frac{dp_1}{dz} - \frac{dp_3}{dx}, \quad \mu\gamma = \frac{dp_2}{dx} - \frac{dp_1}{dy},$$

wobei die obige Annahme, wonach für $t = -\infty$ die α, β, γ verschwinden, zur Geltung kommt.

Aendern sich die Coordinaten um δp_1, δp_2, δp_3, so ist die dabei geleistete Arbeit: $-\delta V$ nach (2):

$$(7) \quad -\delta V = P_1\,\delta p_1 + P_2\,\delta p_2 + P_3\,\delta p_3 = -\frac{\mu}{4\pi}[\alpha\delta\alpha + \beta\delta\beta + \gamma\delta\gamma]$$

oder mit Benutzung von (6):

$$\begin{aligned} P_1\,\delta p_1 + P_2\,\delta p_2 + P_3\,\delta p_3 &= -\frac{\mu}{4\pi}\left[\frac{\alpha}{\mu}\left(\frac{d\,\delta p_3}{d\,y} - \frac{d\,\delta p_2}{d\,z}\right)\right. \\ &\left. + \frac{\beta}{\mu}\left(\frac{d\,\delta p_1}{d\,z} - \frac{d\,\delta p_3}{d\,x}\right) + \frac{\gamma}{\mu}\left(\frac{d\,\delta p_2}{d\,x} - \frac{d\,\delta p_1}{d\,y_1}\right)\right] \\ &= -\frac{1}{4\pi}\left[\frac{d(\alpha\,\delta p_3)}{d\,y} - \delta p_3\frac{d\,\alpha}{d\,y} - \frac{d(\alpha\,\delta p_2)}{d\,z} + \delta p_2\frac{d\,\alpha}{d\,z}\right. \\ &+ \frac{d(\beta\,\delta p_1)}{d\,z} - \delta p_1 \cdot \frac{d\,\beta}{d\,z} - \frac{d(\beta\,\delta p_3)}{d\,x} + \delta p_3\frac{d\,\beta}{d\,x} + \frac{d(\gamma\,\delta p_2)}{d\,x} \\ &\left. - \delta p_2\frac{d\,\gamma}{d\,x} - \frac{d(\gamma\,\delta p_1)}{d\,y} + \delta p_1\frac{d\,\gamma}{d\,y}\right]. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck giebt die elementare in der Volumeinheit geleistete Arbeit; multipliciren wir ihn mit dem Volumelemente $d\,x\;d\,y\;d\,z$ und integriren, so werden Ausdrücke von der Form

$$\frac{d(\alpha\,\delta p_3)}{d\,y}\,d\,y . d\,x\;d\,z, \quad \frac{d(\alpha\,\delta p_2)}{d\,z}\,d\,z . d\,x\;d\,y \text{ etc.}$$

verschwinden, indem infolge des Principes der Continuität des Ueberganges (Maxwell-Helmholtz) in der Trennungsfläche zweier Aethermassen von verschiedener Beschaffenheit der Uebergang in *continuirlicher* Weise erfolgt oder mit anderen Worten, wir gelangen zu richtigen Resultaten, wenn wir setzen:

$$\begin{aligned} P_1\,\delta p_1 + P_2\,\delta p_2 + P_3\,\delta p_3 = -\frac{1}{4\pi}&\left[\delta p_1\left(\frac{d\,\gamma}{d\,y} - \frac{d\,\beta}{d\,z}\right)\right. \\ &\left. + \delta p_2\left(\frac{d\,\alpha}{d\,z} - \frac{d\,\gamma}{d\,x}\right) + \delta p_3\left(\frac{d\,\beta}{d\,x} - \frac{d\,\alpha}{d\,y}\right)\right], \end{aligned}$$

woraus wir wegen der Unabhängigkeit der $\delta p_1, \delta p_2, \delta p_3$ folgern:

$$(7) \quad \begin{cases} P_1 = \dfrac{1}{4\pi}\left[\dfrac{d\,\beta}{d\,z} - \dfrac{d\,\gamma}{d\,y}\right], \qquad P_2 = \dfrac{1}{4\pi}\left[\dfrac{d\,\gamma}{d\,x} - \dfrac{d\,\alpha}{d\,z}\right], \\ P_3 = \dfrac{1}{4\pi}\left[\dfrac{d\,\alpha}{d\,y} - \dfrac{d\,\beta}{d\,x}\right]. \end{cases}$$

In der Lagrange'schen Gleichung:

$$\frac{d}{d\,t}\left[\frac{\partial L}{\partial \dot{p}_r}\right] - \frac{\partial L}{\partial p_r} - P_r = 0 \qquad (r = 1, 2, 3)$$

sind demnach alle Grössen bekannt, und man erhält nach Weglassung des Factors $1/4\pi$ die Beziehungen:

$$(8)\quad K\frac{dP}{dt} = \frac{d\beta}{dz} - \frac{d\gamma}{dy}, \quad K\frac{dQ}{dt} = \frac{d\gamma}{dx} - \frac{d\alpha}{dz}, \quad K\frac{dR}{dt} = \frac{d\alpha}{dy} - \frac{d\beta}{dx}.$$

Die Gleichungen (8) und (3), in denen P, Q, R die electrischen, α, β, γ die magnetischen Kräfte vorstellen, heissen bekanntlich die Maxwell'schen Gleichungen, wie sie für den Aether gelten. Kommen in Leitern noch Widerstandskräfte hinzu, so sollen dieselben in *jedem* Elemente auftreten und den Geschwindigkeiten $\dot{p}_1 = P$, $\dot{p}_2 = Q$, $\dot{p}_3 = R$ proportional sein, sodass dieselben, wenn sich der Körper nach allen Seiten gleich verhält, für die Volumseinheit wären: $-CP$, $-CQ$, $-CR$, wo C eine Constante ist; diese Kräfte treten zu den obigen P_1, P_2, P_3 hinzu.

Durch diese Widerstandskräfte wird fortwährend Energie in Wärme verwandelt. Es ist die Arbeit der Widerstandskräfte für die Volumseinheit und Secunde:

$$-\left(CP.\frac{dp_1}{dt} + CQ\frac{dp_2}{dt} + CR\frac{dp_3}{dt}\right) = -C(\dot{p}_1^2 + \dot{p}_2^2 + \dot{p}_3^2)$$
$$= -C(P^2 + Q^2 + R^2)$$

und die entsprechende entwickelte Wärme

$$W = C[P^2 + Q^2 + R^2].$$

Ebenso ist nach Euler's Satz über homogene Functionen:

$$2F = \frac{\partial F}{\partial \dot{p}_1}\dot{p}_1 + \frac{\partial F}{\partial \dot{p}_2}\dot{p}_2 + \frac{\partial F}{\partial \dot{p}_3}\dot{p}_3,$$

woraus wegen:

$$-\frac{\partial F}{\partial \dot{p}_1} = -C\dot{p}_1 \text{ etc.}$$

folgt:

$$2F = C(\dot{p}_1^2 + \dot{p}_2^2 + \dot{p}_3^2) = C[P^2 + Q^2 + R^2], \quad W = 2F.$$

Verbindet man damit

$$L = \frac{K}{8\pi}[P^2 + Q^2 + R^2]$$

und setzt

$$\frac{K}{4\pi C} = \tau,$$

der Relaxationszeit, indem, wie oben schon erwähnt, die Gleichungen:

$$\frac{K}{4\pi}\frac{dP}{dt} - P_1 + CP = 0 \text{ etc.}$$

in ihren einzelnen Summanden dimensionsgleich sein müssen, so erhält man:

$$\frac{L}{W} = \frac{K}{8\pi C} = \frac{\tau}{2}, \qquad \frac{L}{F} = \tau$$

und die Gleichung:

$$\frac{d(L+V)}{dt} = -2F$$

giebt wiederum ein für constantes V:

$$\frac{DL}{Dt} = \tau\frac{dF}{dt} = -2F,$$

wie schon H. L. Natanson[1]), in anderer Art vorgehend, gefunden hat.

Die gegebene Darstellung lässt sich unschwer für Krystalle erweitern und sieht man ohne weiteres, dass man auf eine Gleichung von der Form (I) stossen wird.

Graz, Juli 1897.

1) H. L. Natanson, l. c. p. 215.

(Eingegangen 5. August 1867.)

16. *Ueber das Lambert'sche Gesetz und die Polarisation der schief emittirten Strahlen.*
von W. von Uljanin.

---

1. Das Lambert'sche Gesetz.

1. Das Lambert'sche Cosinusgesetz, welches aussagt, dass das von einem Oberflächenelement nach einer bestimmten Richtung ausgestrahlte Licht[1]) proportional ist dem Cosinus des Emissionswinkels, ist zuerst von Lambert[2]) und später von Beer[3]) als eine Folge der Thatsache ausgesprochen worden, dass die Sonnenkugel bez. jede glühende Kugel als gleichmässig helle Scheibe erscheint.

Experimentell geprüft wurde das Lambert'sche Gesetz für Wärmestrahlen von Leslie[4]), Melloni[5]), Ångström[6]) Godard[7]), für sichtbare Strahlen von Möller.[8]) Im allgemeinen wurde gefunden, dass dasselbe ziemlich gut bestätigt wird, weniger gut für glatte als für matte Oberflächen. Möller fand indess für glattes Platin das Cosinusgesetz bis auf 3 Proc. bestätigt, woraus er auf die Allgemeinheit desselben schliesst.

2. Eine theoretische Begründung dieses Gesetzes suchten Fourier[9]), Poisson[10]), Zöllner[11]) dadurch aufzustellen, dass sie annahmen, dass die emittirten Strahlen nicht bloss

---

1) Mit „Licht" sollen überall im Folgenden der Kürze wegen nicht nur die sichtbaren Strahlen, sondern auch die dunkeln Wärmestrahlen bezeichnet werden.

2) Lambert, Photometria, Wien 1760.

3) Beer, Grundriss des photometrischen Calcüls, Braunschweig 1854.

4) Leslie, Exp. inquiry into the nature and propagation of heat, London 1804.

5) Melloni, Pogg. Ann. **65.** p. 101. 1845.

6) Ångström, Wied. Ann. **26.** p. 253. 1885.

7) Godard, Ann. de Chim. et Phys. (6) **10.** p. 354. 1887.

8) Möller, Wied. Ann. **24.** p. 266. 1885.

9) Fourier, Ann. de Chim. et Phys. **6.** p. 259. 1817; (2) **27.** p. 236. 1824.

10) Poisson, Ann. de Chem. et Phys. (2) **26.** p. 225. 1824.

11) Zöllner, Photometr. Untersuchungen, Leipzig 1865.

von der Oberfläche, sondern auch aus dem Innern des Körpers austreten. Dabei wurde auf die Oberflächenbeschaffenheit keine Rücksicht genommen. Wie wir später sehen werden, sind diese Schlüsse nur auf absolut matte Oberflächen anwendbar.

In einer theoretischen Arbeit über Fluorescenz beweist Lommel[1]) das Lambert'sche Gesetz ganz wie Fourier mit dem einzigen Unterschiede, dass er den Absorptionscoefficienten einführt, um die Ausstrahlung einer nicht genügend dicken Platte zu berechnen. Er kommt zum Schluss, dass das Cosinusgesetz für jeden „undurchsichtigen", mit anderen Worten, genügend dicken Körper gelte. Er fügt später hinzu, man könne noch die Richtungsänderung des Strahles und seine Schwächung bei der Brechung beachten, führt aber die betreffenden Rechnungen nicht aus.

Von einer Arbeit Kolaček's, in welcher er seine electromagnetische Lichttheorie auf die schiefe Ausstrahlung anwendet, soll später die Rede sein.

3. Das Kirchhoff'sche Gesetz lautet allgemein

$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2} = \dots E,$$

wo $e_1\, e_2 \dots$ und $a_1\, a_2 \dots$ das Emissions- bez. das Absorptionsvermögen für verschiedene Körper mit beliebiger Oberflächenbeschaffenheit und E das Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers bei derselben Temperatur bedeuten. Dieses Gesetz gilt für jede Wellenlänge und Polarisationsrichtung besonders.

Unter Absorptionsvermögen ist derjenige Bruchtheil des auffallenden Lichtes gemeint, welcher weder reflectirt noch hindurchgelassen wird. Wenn der Körper dick genug ist, so absorbirt er alles Licht, welches eindringt (d. h. alles, was nicht reflectirt wird). Man kann daher unter Voraussetzung einer genügend grossen Dicke das Absorptionsvermögen ausdrücken $a = 1 - r$, wo r den reflectirten Theil bedeutet. Dabei spielt der eigentliche Extinctionscoefficient des Körpers direct gar keine Rolle. Nur wird praktisch die nothwendige Dicke für verschiedene Körper verschieden ausfallen.

---

1) Lommel, Wied. Ann. 10. p. 449. 1880.

Man kann das Kirchhoff'sche Gesetz auf die schiefe Ausstrahlung anwenden, wenn man den auffallenden sowie den emittirten Strahlenbüschel durch dasselbe System von Diaphragmen abgrenzt. Dann lautet das Kirchhoff'sche Gesetz für verschiedene Neigungswinkel

$$e_1 : e_2 \ldots\ldots = (1 - r_1) : (1 - r_2) \ldots\ldots$$

4. Da bei der Ausstrahlung die Oberflächenbeschaffenheit eine Hauptrolle spielt, wollen wir zwei Grenzfälle unterscheiden: 1. absolut matte, 2. absolut glatte Oberflächen.

Absolut matt heisse eine Oberfläche, welche nur diffuse Reflexion, gar keine regelmässige zeigt; umgekehrt heisse absolut glatt eine Oberfläche, welche nur regelmässige Reflexion aufweist. Die wirklich vorhandenen Oberflächen nähern sich mehr oder weniger diesen beiden theoretischen Grenzfällen.

Die Anzahl der durch das Diaphragmensystem einfallenden Strahlen ist constant. Für absolut matte Oberflächen kann man setzen $r_1 = r_2 = \ldots\ldots$ also auch $e_1 = e_2 = \ldots\ldots$

Die Intensität der durch das Diaphragma hindurchdringenden emittirten Strahlung ist vom Emissionswinkel unabhängig, also emittirt ein für sich allein genommenes Element der Oberfläche eine Strahlung, welche mit dem Cosinus des Emissionswinkels abnimmt. Somit führt das Kirchhoff'sche Gesetz im Falle einer absolut matten Oberfläche direct auf das Lambert'sche Gesetz. Bei den in Wirklichkeit vorhandenen matten Oberflächen ist das Reflexionsvermögen $r_1\, r_2$ etwas vom Neigungswinkel abhängig, daher auch das Lambert'sche Gesetz nur in sehr grosser Annäherung bestätigt.

5. Man kann dasselbe aber auch aus den Eigenschaften der absolut matten Oberfläche ableiten. Der absolut schwarze Körper im Kirchhoff'chen Gesetz ist dadurch definirt, dass sein Absorptionsvermögen $A = 1$ ist, d. h. $R = 0$. Dies ist immer der Fall, wenn der Brechungsexponent und der Absorptionscoefficient des Körpers dieselben sind wie diejenigen des angrenzenden Mediums.[1]) Praktisch am besten ist der absolut schwarze Körper dargestellt durch einen beliebigen Hohlraum mit einer kleinen Oeffnung zum Beobachten (Fenster

1) Vgl. Kirchhoff, Ges. Abh. p. 573. Dort ist nur die Bedingung $n = n'$ aufgestellt, da verhältnissmässig durchsichtige Körper gedacht sind.

zum Ein- und Austreten der Strahlen)[1]) Angenähert dasselbe giebt ein Körper mit hohem Absorptionscoefficienten und möglichst matter Oberfläche (Russ, Platinmoor).

Wenn auf eine absolut matte Oberfläche Licht auffällt, so kann man dieselbe gleichsam als leuchtend betrachten, und zwar emittirt sie diejenigen Strahlen, die sie diffus reflectirt, zurück in das Medium, die übrigen hinein in den Körper. Denkt man sich die matte Oberfläche aus sehr kleinen, nach allen Richtungen gleichmässig orientirten Flächenelementen, so muss eine unendlich grosse matte Oberfläche durch ein Diaphragma unabhängig von der Richtung immer dieselbe Anzahl Strahlen schicken, denn die durch das Diaphragma sichtbare Anzahl der Flächenelemente nimmt umgekehrt proportional dem Cosinus des Emissionswinkels zu, die Unebenheiten der Fläche verdecken sich aber theilweise gegenseitig, so dass die wirkende Oberfläche jedes Elementes proportional dem Cosinus abnimmt. Also ist in Uebereinstimmung mit dem Lambert'schen Gesetz die Strahlendichte in der Luft unabhängig vom Emissionswinkel.

Nach innen in den Körper hinein ist die Strahlendichte aus demselben Grunde ebenfalls unabhängig vom Neigungswinkel. Es leuchtet aber ohne weiteres ein, dass diese gleiche Vertheilung auch erreicht würde, wenn die auf die Oberfläche gelangenden Strahlen ungestört durch dieselbe, wie durch ein offenes Fenster hindurchträten. Diese für absolut matte Oberflächen zulässige Annahme machen ohne weitere Begründung und ohne nähere Definition der Oberflächenbeschaffenheit Fourier, Poisson und Zöllner bei der Ableitung des Lambert'schen Gesetzes.

Die Vorstellung des ungestörten Hindurchtretens der auffallenden Strahlen durch eine absolut matte Oberfläche ist ebenso auf schwarze wie auf farbige Oberflächen anwendbar. Der einzige Unterschied ist, dass bei den ersteren alle auffallenden Strahlen eindringen, bei den letzteren nur ein Theil derselben, nämlich derjenige, welcher nicht diffus reflectirt wird.

---

1) Kirchhoff, Ges. Abhand. p. 597; E. St. John, Wied. Ann. **56.** p. 433. 1895; Wien und Lummer, Wied. Ann. **56.** p. 451. 1895.

6. Für absolut glatte Oberflächen gilt ebenfalls die Relation.

$$e_1 : e_2 \ldots = (1 - r_1) : (1 - r_2) \ldots$$

Dabei sind aber $r_1\, r_2 \ldots$ vom Einfallswinkel abhängig und nach den Reflexionsformeln zu berechnen. Damit ist das Gesetz gegeben, welches für glatte Oberflächen an Stelle des Lambert'schen Gesetzes tritt.

Es liegt nun die Vermuthung nahe, dass diese Aenderung der Intensität mit dem Emissionswinkel nur eine Folge der Brechung beim Austritt sei. Um dies näher zu untersuchen, betrachten wir eine glatte Oberfläche, welche Strahlen in die Luft emittirt. Unter der Veraussetzung, dass im Innern des Körpers die Strahlendichte unabhängig vom Neigungswinkel ist, muss die Anzahl Strahlen im Aussenkegel, der zur Basis das Diaphragma und zur Spitze ein Flächenelement hat, proportional sein dem Verhältniss der räumlichen Winkel des Innenkegels und entsprechenden Aussenkegels

$$\frac{d\,\omega_\varrho}{d\,\omega_\varphi} = \frac{\sin\varrho\, d\varrho}{\sin\varphi\, d\varphi},$$

wo ϱ und φ die Winkel bedeuten, welche der Strahl innerhalb bez. ausserhalb des strahlenden Körpers mit der Normalen bildet.

Die strahlende Fläche hat aber eine Ausdehnung. Das Verhältniss der Querschnitte der im Körper und in der Luft entsprechenden parallelen Strahlenbüschel ist $\cos\varrho / \cos\varphi$, also die ganze Strahlenanzahl, welche durch das Diaphragma gelangt

$$N = \frac{\sin\varrho \cos\varrho\, d\varrho}{\sin\varphi \cos\varphi\, d\varphi}\,^{1)} = \frac{\sin\varrho}{\sin\varphi} \cdot \frac{1}{n} = \frac{1}{n^2}.$$

7. Es sei ferner der Brechungsfactor beim Eintritt von aussen $\psi = 1 - r$ und beim Austritt $\psi' = 1 - r'$, so kann man setzen für verschiedene Körper oder verschiedene Neigungswinkel bei demselben Körper

$$(1) \qquad \begin{cases} a_1 = l\,\psi_1 & a_2 = l\,\psi_2 \ldots \\ e_1 = m_1 N_1\, \psi'_1 & e_2 = m_2 N_2\, \psi'_2 \ldots \end{cases}$$

wo l die constante Anzahl der von aussen durch das Diaphragma auf die Oberfläche fallenden Strahlen bedeutet,

1) Vgl. Wüllner, Physik 3. p. 283. 1885.

m_1 m_2 . . . die Strahlendichte im Büschel, welcher von innen auf die Oberfläche fällt.

Das Kirchhoff'sche Gesetz giebt:

$$E = \frac{m_1 N_1 \psi'_1}{l \psi_1} = \frac{m_2 N_2 \psi'_2}{l \psi_2} . \tag{2}$$

8. Nach einem Satz von Helmholtz [1]) gelangt ein von A ausgehender Strahl mit derselben Intensität in B an, mit welcher er aus B ausgehend in A anlangt. Dabei kann er beliebig viele Reflexionen und Brechungen erleiden. Das gilt für jede Polarisationsrichtung besonders, also ist in beiden Fällen der Polarisationszustand auch derselbe. Daraus folgt, dass der Brechungs- und Reflexionsfactor für beide Fortpflanzungsrichtungen (d. h. von aussen nach innen und von innen nach aussen) derselbe ist, d. h. $\psi = \psi'$.

Dies sieht man ohne weiteres an den Fresnel'schen Formeln für durchsichtige Körper, welche unverändert bleiben, wenn man die Einfalls- und Brechungswinkel vertauscht. An den Metallreflexionsformeln ist dies aber nicht ohne weiteres sichtbar. Sie sind unsymmetrisch in Bezug auf Einfalls- und Brechungswinkel, weil nur das eine Medium als absorbirend angenommen ist. Nimmt man beide Medien als absorbirend an und bezeichnet durch n k und N K Brechungsexponent und Extractionscoefficient derselben, so erhält man durch Einführung von complexen Brechungsexponenten in die Fresnel'schen Formeln die Intensität der reflectirten in der Einfallsebene polarisirten Componente

$$r_{\parallel} = \frac{N^2 \sin^2(\Phi - \varphi) + \sin^2\varphi\,(K - k)^2}{N^2 \sin^2(\Phi + \varphi) + \sin^2\varphi\,(K + k)^2}$$

oder

$$= \frac{n^2 \sin^2(\Phi - \varphi) + \sin^2\Phi\,(K - k)^2}{n^2 \sin^2(\Phi + \varphi) + \sin^2\Phi\,(K + k)^2} .$$

Die Formeln sind durch Vertauschen der grossen und kleinen Buchstaben ineinander überführbar. Für die senkrecht polarisirbare Componente lässt sich dasselbe nachweisen, nur werden die Formeln complicirter.

9. Formel (2) giebt ganz allgemein:

$$E = \frac{1}{n_1^2} \cdot \frac{m_1}{l} = \frac{1}{n_2^2} \cdot \frac{m_2}{l} .$$

1) Helmholtz, Physiologische Optik, 2. Aufl. p. 207. 1896.

Es ist aber unmöglich, dass E proportional $1/n^2$ sei, da E das Emissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers ist, n aber der Brechungsexponent eines beliebigen Körpers ist. Also muss nothwendig sein

$$m = c \cdot n^2,$$

d. h. die Strahlendichte innerhalb verschiedener Körper bei gleicher Temperatur ist proportional dem Quadrat ihrer Brechungsexponenten.

10. Dies ist aber nichts anderes als eine Erweiterung des bekannten Clausius'schen[1]) Satzes, welcher lautet: Wenn derselbe Körper sich in verschiedenen Medien a und b bei derselben Temperatur befindet, so ist:

$$\frac{e_a}{a_a} \cdot \frac{e_b}{a_b} = n_a^2 : n_b^2$$

oder für den absolut schwarzen Körper:

$$E_a : E_b = n_a^2 : n_b^2 .$$

Die Oberfläche des absolut schwarzen Körpers ist aber nichts anderes, als ein offenes Fenster, durch welches alle Strahlungen ungehindert aus- und eingehen. Ist die Temperatur überall dieselbe, so wird durch die Grenzschicht nach beiden Richtungen dieselbe Strahlung gehen, welche proportional dem Quadrat des Brechungsexponenten des betreffenden Mediums ist. Die Strahlung durch diese Grenzschicht wird nicht geändert, wenn wir den schwarzen Körper ganz entfernen und durch das Medium selbst ersetzen. Daraus folgt direct der entweiterte Clausius'sche Satz: das die Intensität des Strahlenflusses im Innern verschiedener Körper bei gleicher Temperatur proportional dem Quadrate ihrer Brechungsexponenten ist, d. h.

$$m = c\, n^2 .$$

Zu dieser Erweiterung des Clausius'schen Satzes ist auf einem anderen Wege Hr. Smoluchowski de Smolan[2]) gelangt. Da für stark absorbirende Körper, wie die Metalle, der Brechungsexponent mit dem Neigungswinkel zur Oberfläche zunimmt, so muss bei demselben auch die Strahlendichte im

1) Clausius, Wärmetheorie, p. 336. 1876; vgl. auch Kirchhoff, Ges. Abhandl. p. 594. 1882.

2) Smoluchowski de Smolan, Journ. de Phys. (3) 5. p. 488. 1896.

Innern mit dem Neigungswinkel zunehmen. Man muss wohl bemerken, dass diese auf den ersten Blick etwas befremdende Folgerung sich nur auf die sehr geringe Oberflächenschicht bezieht, für welche auch der messbare variable Brechungsexponent und Extinctionscoefficient gilt. In grösserer Tiefe sind diese Grössen wie auch Strahlungsintensität offenbar vom Neigungswinkel unabhängig.

11. Dies eingesetzt in die Formeln (1) giebt

$$e_1 = c\,\psi'_1 \qquad e_2 = c\,\psi'_2 \ldots$$

Damit ist bewiesen, dass die Aenderung der Intensität bei verschiedenen Emissionswinkeln nur eine Folge der Brechung beim Austritt ist.

12. Es wurden berechnet nach den Fresnel'schen bez. Metallreflexionsformeln die Brechungsfactoren ψ für Glas, Platin, Silber und Kupfer. Es wurden die Drude'schen[1]) optischen Constanten der Metalle für rothes Licht benutzt. Beobachtungen liegen nur vor für Platin von Möller[2]) und einige Zahlen für Glas von de la Provostaye und Desains.[3]) In folgender Tabelle sind die Resultate für verschiedene Emissionswinkel φ angegeben. $\psi_{\parallel}$ und $\psi_{\perp}$ bedeuten die parallel und senkrecht polarisirten Componenten des emittirten Strahles, wenn die von Innen auf die Oberfläche gelangenden Componenten $= 1$ gesetzt sind. $\psi = \psi_{\parallel} + \psi_{\perp}$ bedeutet die Intensität des ganzen emittirten Strahles, wobei der normal zur Oberfläche emittirte Strahl gleich der Einheit angenommen ist. (Tab. vgl. p. 536.)

Die drei Zahlen für Glas von de la Provostaye und Desains stimmen genügend gut mit den berechneten überein, wenn man bedenkt, dass der Brechungsexponent des von ihnen benutzten Glases nicht bekannt ist. Die von Möller beobachteten Zahlen für glühendes Platin zeigen eine bedeutend grössere Annäherung an das Lambert'sche Gesetz, als es die Theorie verlangt. Dies erklärt sich leicht dadurch, dass das von ihm benutzte Platinblech nicht genügend glatt war.

---

1) Drude, Wied. Ann. 39. p. 504. 1890. Der Extinctionscoefficient k ist bei Drude durch nk bezeichnet.

2) Möller, Wied. Ann. 24. p. 266. 1885.

3) De la Provostaye u. Desains, Compt. rend. 24. p. 60. 1847.

Da er eine photometrische Methode anwendete, musste das Platin hellglühend sein; dabei wird seine Oberfläche durch Zerstäubung sehr bald etwas rauh. Diese Vermuthung wird, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, bestätigt.

Tabelle I.

	Glas $n=1,5$				Platin $\begin{cases} n=2,16 \\ k=4,45 \end{cases}$				Ag $\begin{cases} n=0,20 \\ k=3,96 \end{cases}$			Cu $\begin{cases} n=0,58 \\ k=3,04 \end{cases}$		
	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.			ber.		
φ	$\psi_{\parallel}$	$\psi_{\perp}$	ψ	ψ	$\psi_{\parallel}$	$\psi_{\perp}$	ψ	ψ	$\psi_{\parallel}$	$\psi_{\perp}$	ψ	$\psi_{\parallel}$	$\psi_{\perp}$	ψ
0°	0,960	0,960	1,000		0,290	0,290	1,000	1,000	0,047	0,047	1,000	0,198	0,198	1,000
10	0,958	0,962	1,000		0,286	0,294	0,999	0,998	0,046	0,048	1,000	0,195	0,200	0,999
20	0,953	0,967	1,000		0,275	0,306	1,000	0,998	0,044	0,050	1,005	0,185	0,210	1,001
30	0,942	0,975	0,998		0,256	0,327	1,005	0,999	0,040	0,054	1,011	0,172	0,225	1,005
40	0,923	0,986	0,994		0,229	0,360	1,015	1,004	0,036	0,060	1,028	0,152	0,248	1,012
50	0,888	0,997	0,981		0,196	0,408	1,046	1,008	0,030	0,070	1,072	0,128	0,278	1,043
60	0,823	0,998	0,949	0,929	0,156	0,476	1,090	1,008	0,023	0,083	1,134	0,099	0,313	1,041
70	0,623	0,957	0,823	0,833	0,110	0,568	1,167	1,015	0,016	0,098	1,215	0,070	0,337	1,028
80	0,461	0,763	0,638	0,605	0,057	0,615	1,159	1,029	0,008	0,095	1,098	0,036	0,284	0,810

Zum Schluss muss ich noch die am Anfang genannte Arbeit Kolaček's[1]) erwähnen. Er berechnet nach seiner electromagnetischen Lichttheorie $\psi_{\parallel}$ und $\psi_{\perp}$[2]) und kommt durch Anwendung des Kirchhoff'schen Beugungsprincips für die unter dem Emissionswinkel φ ausgestrahlte Intensität zu

$$J_{\varphi} = C.(\psi_{\parallel} + \psi_{\perp}) \frac{\cos \varphi}{s'},$$

wo s' der variable Absorptionscoefficient ist. Seine für $J_0 = 1$ umgerechnete Tabelle giebt

$\varphi =$	0°	40°	50°	60°	70°	80°
$J =$	1,00	1,00	1,01	0,99	0,96	0,87

Wie man sieht, ist sie weder in Uebereinstimmung mit den beobachteten, noch mit meinen berechneten Werthen, welche beide eine deutliche Zunahme der Intensität mit dem Emissionswinkel zeigen.

1) Kolaček, Wied. Ann. **39.** p. 236. 1890.

2) Ich ersetze die Kolaček'schen Buchstaben durch die von mir benutzten.

2. Die Polarisation der schief emittirten Strahlen.[1])

13. Arago[2]) war der Erste, welcher bemerkte, dass das von glühendem Platin schief emittirte Licht theilweise polarisirt sei und zwar senkrecht zu seiner Emissionsebene. Er sieht darin einen Beweis dafür, dass das ausgestrahlte Licht nicht nur von der Oberfläche, sondern auch von den inneren Theilchen des Körpers stamme. Wohl am meisten mit dieser Erscheinung haben sich dann de la Provostaye und Desains[3]) beschäftigt. Sie maassen mittels einer Thermosäule und eines Glimmersatzes den Procentgehalt des von glühendem Platin senkrecht zur Emissionsebene polarisirten Lichtes und benutzten ihre Resultate zur Prüfung eines als Hypothese zuerst von Fourier[4]), später von Biot[5]) und Poisson[6]) angewandten Satzes, dass nämlich ein aus dem Innern des Körpers auf die Oberfläche gelangender Strahl genau im gleichen Verhältniss in einen reflectirten und hindurchgehenden Strahl getheilt wird, wie ein von aussen auf die Oberfläche fallender Strahl. Merkwürdigerweise wurde dabei keine Brechung, d. h. keine Richtungsänderung beim Austritt angenommen. Zur Prüfung dieser Hypothese maassen de la Provostaye und Desains noch die Reflexion eines parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Strahles von demselben Platinblech und fanden im allgemeinen dieselbe bestätigt.

14. Magnus[7]) machte eine Reihe von Messungen an verschiedenen festen und flüssigen Körpern meist nur bei einem Emissionswinkel von 55° und fand Polarisation bei reflectirenden, keine bei vollständig matten und berussten Oberflächen. Ferner machte Möller[8]) einige Messungen des Polarisationszustandes des von glühenden Platin emittirten Lichtes, welche

1) Der hauptsächliche Inhalt dieses Abschnittes wurde in der Sitzung vom 8. Mai 1895 der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin mitgetheilt. Vgl. Verh. der Physik. Ges. zu Berlin **14.** p. 40. 1895.

2) Arago Oeuvres compl. deutsche Uebers. **7.** p. 335. 1860.

3) De la Provostaye und Desains, Ann. de Chimie et Physique (3) **32.** p. 112. 1851.

4) Fourier, Ann. de Chimie et Physique (2) **27.** p. 237. 1824.

5) Biot, Traité de Physique **4.** p. 648.

6) Poisson, Ann. de Chimie et Physique (2) **26.** p. 225. 1824.

7) Magnus, Pogg. Ann. **134.** p. 45. 1868.

8) Möller, l. c.

aber von ihm selbst für nicht besonders genau gehalten werden. Endlich machte Violle[1]) eine eingehende Untersuchung des Polarisationszustandes des von der Oberfläche von geschmolzenem Silber ausgestrahlten Lichtes mittels des Photopolarimeters von Cornu. Er stellt eine empirische Formel auf, welche seine Resultate ziemlich genau wiedergiebt.

15. Es liegt auf der Hand anzunehmen, dass auch die Arago'sche Polarisation lediglich eine Folge der Brechung der Strahlen beim Austritt aus dem Körper ist. Uebrigens sagt schon Kirchhoff[2]) in seiner Abhandlung über Emission und Absorption, man könne den Polarisationszustand des von einem Körper ausgestrahlten Lichtes berechnen, wenn man nur die Gesetze der Reflexion von diesem Körper kenne. Denn aus der Gleichheit der Emission und Absorption folge, dass der Polarisationszustand des emittirten Lichtes gleich sein müsse demjenigen des von aussen hineingebrochenen, unter der Voraussetzung, dass der Körper eine genügende Dicke habe, um alles hineingebrochene Licht zu absorbiren.

16. Nach den Auseinandersetzungen im vorigen Abschnitt muss eine absolut matte Oberfläche, welche den Strahl gleichsam ungehindert aus- und einlässt und dem Lambert'schen Gesetze folgt, keine Polarisation zeigen. Eine absolut glatte Oberfläche dagegen muss einen theilweise zur Emissionsebene senkrecht polarisirten Strahl entsenden. Der Polarisationszustand ist aus dem Verhältniss der beiden Componenten $\psi_{\parallel}$ und $\psi_{\perp}$ zu berechnen.

Diese Beziehung habe ich nun an dem vorhandenen Material von de la Provostaye und Desains und Violle geprüft und selbst einige Messungen an Platin und schwarzem Glase ausgeführt.

17. Ich will kurz meine Versuchsanordnung beschreiben. In ein Stativ, welches um eine verticale Axe drehbar war, wurde ein Streifen glatten Platinbleches horizontal mittels einer Feder gespannt und durch einen electrischen Strom zum Glühen gebracht. Mit einer Steinsalzlinse wurde ein reelles Bild des Streifens auf den Spectrometerspalt geworfen. Zwischen Linse und Spectrometer war der Polarisator eingeschaltet.

1) Violle, Compt. rend. **105.** p. 111. 1886.

2) Kirchhoff, Pogg. Ann. **109.** p. 275. 1860. Ges. Abh. p. 596.

Derselbe bestand aus einem Satze von drei sehr dünnen Glimmerplatten, dessen Normale mit der Richtung des Strahles einen Winkel von 62° bildete. Die Drehungsaxe des Polarisators war so centrirt, dass sie mit dem Strahle zusammenfiel. Die Wirkung dieses Polarisators wurde wiederholt mit Hülfe eines Glan'schen Prismas gemessen und ergab immer eine Polarisation von 55 bis 56 Proc. Das Spectrometer war ein Spiegelspectrometer mit Fluoritprisma und Bolometer. Das Stativ mit dem Platinstreifen, die Linse und der Polarisator waren auf einer optischen Bank verschiebbar.

18. Die Beobachtung geschah auf folgende Weise. Der Platinstreifen wurde so um die verticale Axe gedreht, dass er den gewünschten Winkel mit der Richtung des Strahles machte, und die Ausschläge des Galvanometers gemessen für die vier Hauptlagen des Polarisators. Das Bolometer war auf die Wellenlänge 3 μ eingestellt. Selbstverständlich wurde auch die durch zweimalige Brechung im Fluoritprisma auftretende Polarisation berücksichtigt. Bezeichnet man das Verhältniss der beobachteten Galvanometerausschläge mit D, das Verhältniss der Durchlässigkeit des Glimmerpolarisators für beide Componenten durch d, des Fluoritprismas durch d', so ist das gesuchte Verhältniss der beiden Componenten des ausgestrahlten Lichtes

$$\delta = \frac{dD - 1}{(d - D)\,d'}.$$

Daraus ergiebt sich der Procentgehalt des polarisirten Lichtes

$$p = \frac{\delta - 1}{\delta + 1} \cdot 100.$$

19. Um auch einen verhältnissmässig durchsichtigen Körper zu prüfen, auf den die Fresnel'schen Formeln anwendbar sind, nahm ich eine 7 mm dicke schwarze Glasscheibe und drückte sie auf eine dicke geschliffene Kupferplatte, welche von hinten mit drei Bunsenbrennern erhitzt wurde. Ich hatte mich vorher überzeugt, dass diese Glasscheibe von der dahinter befindlichen Kupferplatte keine Strahlen zum Bolometer hindurch liess, sodass alle jetzt aufs Bolometer kommenden Strahlen aus dem Innern des Glases stammten. Zur Abhaltung der Strahlen vom überstehenden Kupferrand war ein Metallschirm mit Wasserspülung angebracht.

Die Versuche am Glase wurden für eine Wellenlänge von ca. 4 μ ausgeführt, an welcher Stelle die Galvanometerausschläge am grössten waren. Da der Brechungsexponent für diese Wellenlänge wegen der starken Absorption direct nicht zu messen ist, so verfuhr ich folgendermaassen. Ich berechnete aus dem Polarisationswerth für den Emissionswinkel 50° den Brechungsexponenten und benutzte ihn dann zur Berechnung der Polarisation für die anderen Winkel. Derselbe ergab sich zu 1,43. Messungen mit dem Totalreflectometer an demselben Stücke schwarzen Glases ergab für Natriumlicht den Werth 1,52. Im Vergleich mit der Dispersion des Flintglases[1]) ist dieser Brechungsexponent für 4 μ annehmbar.

20. In folgenden Tabellen sind die Resultate enthalten:

Tabelle II.

1. Schwarzes Glas.

Emissionswinkel		40°	50°	60°	70°
Procentgehalt d. polar. Lichtes	berechnet	2,9	5,2	8,5	14,0
	beobachtet	2,4	5,2	8,3	12,5

2. Silber.

Emissionswinkel		20°	30°	40°	45°	50°	60°	65°	70°
Procentgehalt d. pol. Lichtes	berechnet	6,5	14,2	23,8	31,6	39,4	54,5	62,4	69,7
	beob. v. Violle		16,8		33,0	38,3	54,6	63,0	70,8

3. Platin.

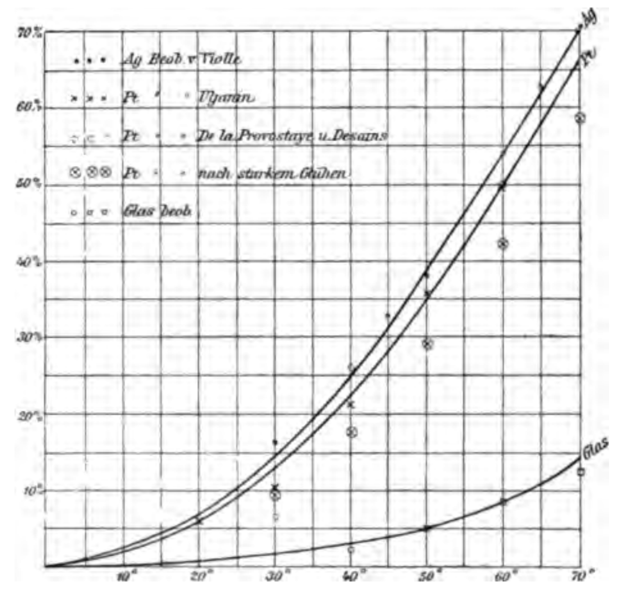
Emissionswinkel		20°	30°	40°	50°	60°	70°
Procentgehalt des polar. Lichtes	berechnet	5,4	12,4	22,1	35,1	50,6	66,7
	beob. v. de la Provostaye u. Desains		6,5	26,0		51,0	70,0
	beob v. Möller			13,0	29,0	33,0	71,0
	beob. v. mir	5,7	10,4	21,6	35,5	50,0	
	beob. nach starken Gläsen des Pt		9,5	17,0	29,1	42,9	57,5

Zur grösseren Anschaulichkeit sind die Resultate graphisch aufgezeichnet (vgl. Figur). Die ausgezogenen Curven sind die berechneten, die dazu gehörigen Punkte stellen die Beobachtungen dar.

---

1) Vgl. Rubens, Wied. Ann. **53.** p. 277. 1894.

Wie man sieht, stimmen die Beobachtungen mit den berechneten Curven gut überein, meine Beobachtungen am Platin besser als die von de la Provostaye und Desains und Möller. Die noch bessere Uebereinstimmung der Violle'schen Beobachtungen am Silber erklärt sich dadurch, dass die Oberfläche des geschmolzenen Silbers absolut glatt ist, wie es die Theorie verlangt, was bei den festen Metallen nur annähernd erreicht werden kann. Ferner sind die Beobachtungen nach einer optischen Methode für sichtbare Strahlen angestellt, für



welche auch die benutzten Metallconstanten gelten sollen. Der Umstand, dass meine für die Wellenlänge 3 μ an Platin angestellten Messungen bei Benutzung der Constanten für rothes Licht mit der Theorie gut übereinstimmen, scheint darauf hinzudeuten, dass Platin in diesem Gebiete eine sehr schwache Dispersion besitzt.

21. Wenn die Platinoberfläche nicht ganz glatt ist, so ist, wie schon Magnus gezeigt hat, der Procentgehalt des polarisirten Lichtes bedeutend geringer. Deutlich sieht man dies an den in der letzten Zeile der Tabelle befindlichen Zahlen. Dieselben stellen die aus zwei Versuchsreihen an einem durch Erhitzen bis zur Weissgluth etwas matt gewor-

denen Platinbleche erhaltenen Werthe dar. Die Werthe von Möller sind auch bedeutend zu klein (mit Ausnahme des Werthes für 70°, welcher infolge der grossen Neigung des strahlenden Bleches mit einem sehr grossen Beobachtungsfehler behaftet sein kann). Dies deutet auf eine etwas matt gewordene Oberfläche infolge von Zerstäubung. Dadurch erklärt sich auch vollständig die viel bessere Uebereinstimmung mit dem Lambert'schen Cosinusgesetz, als es die Theorie verlangt.

22. Ein halbes Jahr nach der Mittheilung dieser Resultate in der Physikalischen Gesellschaft erschien eine sehr weitläufige Arbeit über denselben Gegenstand von Hrn. Millican[1]), in welcher feste und geschmolzene Metalle und fluorescirendes Uranglas nach einer optischen Methode untersucht wurden. Der Verfasser gelangt, ohne Kenntniss von meiner Arbeit zu haben, durch Vergleichung der beobachteten und berechneten Werthe zu demselben Schluss, dass nämlich die Arago'sche Polarisation eine Folge der Brechung der Strahlen beim Austritt ist. Indessen bringt der Verfasser diese Erscheinung nicht mit dem Kirchhoff'schen Gesetz in Beziehung.

23. Hiermit ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass die ganzen Strahlungserscheinungen von glatten Oberflächen durch die Brechungsgesetze beim Austritt des Strahles aus dem Körper in die Luft erklärt werden.

Trotzdem habe ich es für wünschenswerth gehalten, im hiesigen physikalischen Institute eine experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit der Strahlung vom Emissionswinkel zu veranlassen mit Vermeidung der bei Möller auftretenden Fehlerquelle. Dazu werden verschiedene möglichst gut polirte und verhältnissmässig schwach erhitzte Metallbleche bolometrisch untersucht.

Die in vorliegender Arbeit mitgetheilten Versuche wurden im Wintersemester 1894/95 im Berliner physikalischen Institute ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Hrn. Prof. Rubens für sein freundliches Entgegenkommen meinen besten Dank aussprechen.

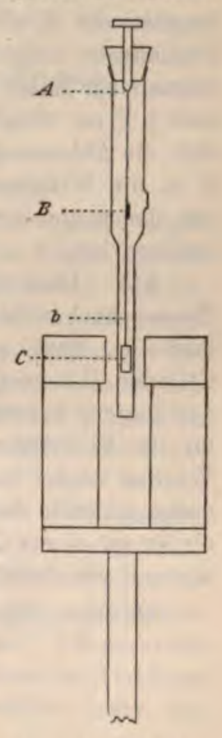
Moskau, Mai 1897.

1) Millican, Phys. Review 3. p. 81 und 177. 1895.

(Eingegangen 4. Juli 1897.)

17. *Ueber eine magnetische Methode metallisches Eisen nachzuweisen; von William Duane.*

§ 1. Kürzlich haben Hr. W. Stewart und der Verfasser gezeigt, dass die dämpfende Wirkung eines magnetischen Feldes auf einen in demselben rotirenden Isolator ein empfindlicheres Mittel ist, um metallisches Eisen nachzuweisen, als irgend eine chemische Reaction. Bei diesen Versuchen bewegte sich der Isolator, das Feld aber nicht. Die Empfindlichkeit der Methode habe ich nun erheblich vergrössern können, indem ich den Isolator in einem Drehfeld aufhing.



§ 2. Ein kleiner Electromagnet wurde auf dem Ende der vertical stehenden Axe eines electrischen Motors befestigt (vgl. Figur), und durch passende an der Axe angebrachte Schleifringe wurde eine electrische Verbindung mit dem Electromagneten hergestellt. Ist nun der Motor im Gange, so dreht sich der Magnet um und erzeugt ein Drehfeld an der Stelle *C*. Ein kleiner Cylinder wurde am Ende eines dünnen Glasrohres (*B C*) befestigt und dieses System an einem Quarzfaden aufgehängt, so dass der Cylinder im Drehfelde lag. Zum Schutz gegen Luftströmungen befand sich der Cylinder in einem geschlossenen Glasrohr. Die Ablenkungen des Systems wurden durch Spiegel, Scale und Fernrohr beobachtet.

§ 3. Versuche mit Cylindern aus Schwefel, Paraffin und Glas zeigten übereinstimmend, dass die vom Drehfeld herrührende Ablenkung fast unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit des Feldes war. Bei acht Umdrehungen in einer

Secunde waren die Ablenkungen nur etwa 1—2 Proc. kleiner als bei 16 Umdrehungen in einer Secunde. Das beweist also, dass die Wirkung hauptsächlich eine Folge der magnetischen Coercitivkraft ist.

§ 4. Versuche wurden demnächst angestellt, um zu prüfen, ob die von einem kleinen, an dem Cylinder befestigten Eisentheilchen (einem Bruchtheil eines Milligramms) herrührende Ablenkung auch unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit ist. In diesem Falle war die auf den Cylinder wirkende magnetische Kraft so gross, dass derselbe an einem dickeren Platindraht aufgehängt werden musste. Der Cylinder kam niemals zur Ruhe, und es war unmöglich, die Ablenkung innerhalb 5 Proc. abzulesen. Innerhalb dieser Grenzen aber zeigte sich die Ablenkung unabhängig von der Winkelgeschwindigkeit, d. h. die Wirkung rührt auch in diesem Falle hauptsächlich von der magnetischen Coercitivkraft, und nicht von Foucaultströmen her.

§ 5. Dass diese Methode, kleine Mengen metallischen Eisens nachzuweisen, empfindlicher ist als die Dämpfungsmethode, geht aus folgendem hervor. Für einen kleinen Cylinder (Länge 0,98 cm, Durchmesser 0,30 cm) aus fünfmal destillirtem Schwefel wurde eine Felddämpfung $\varepsilon_f = 0,00009$ für die Feldstärke 4380 gefunden. Der fünfte Theil dieses Werthes ist der Luftdämpfung halber kaum zu erkennen. Dagegen ertheilte das § 2 beschriebene Drehfeld diesem Cylinder, als er an einem Quarzfaden aufgehängt war, bei einem Scalenabstand von 1000 mm eine 176 mm entsprechende Ablenkung.

Berlin, Physik. Institut, Juli 1897.

(Eingegangen 4. Aug. 1897.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1897. ANNALEN № 12.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 62.

1. *Experimentaluntersuchungen über den Ursprung der Berührungselectricität;*

von C. Christiansen.

(Dritte Mittheilung.)

Chemische Wirkungen in einer neugebildeten Amalgamoberfläche.

§ 19. Die Länge der Amalgamstrahlen.

Strömt Quecksilber als feiner Strahl aus einem engen Rohre, so löst es sich bald in Tropfen auf; die Länge des zusammenhängenden Strahles hängt hauptsächlich von der Geschwindigkeit und dem Durchmesser des Rohres ab. Annäherungsweise ist die Länge der Geschwindigkeit proportional. Mit Strahlen von Amalgam verhält es sich ganz anders. In meinen früheren Abhandlungen über Berührungselectricität[1]) habe ich gezeigt, dass Strahlen von Zink-, Cadmium-, Blei- und Zinnamalgam unter gewissen Umständen sehr viel länger werden, als Quecksilberstrahlen unter übrigens gleichen Bedingungen. Diese anomale Länge der Strahlen wurde in atmosphärischer Luft, Sauerstoff und schwefliger Säure wahrgenommen; in Wasserstoff oder Kohlensäure verhalten die genannten Amalgame sich dagegen ganz wie reines Quecksilber. Die genannte Wirkung tritt um so deutlicher hervor, je stärker das Amalgam und je grösser der Partialdruck des Sauerstoffes (oder der schwefligen Säure) ist.

Ebenso habe ich gefunden, dass Strahlen von reinem Quecksilber in einer Atmosphäre von Chlor sehr lang werden. In Chlorwasser verhalten sie sich in gleicher Weise.

Die Verlängerung der Strahlen wird unzweifelhaft durch eine chemische Einwirkung der umgebenden Atmosphäre be-

1) C. Christiansen, Wied. Ann. **56.** p. 644. 1895; **57.** p. 682. 1896.

dingt; doch kann man nicht umgekehrt schliessen, dass eine chemische Einwirkung den Strahl lang macht. In meiner zweiten Abhandlung habe ich nämlich gezeigt, dass ein Strahl von Zinkamalgam, welcher in atmosphärischer Luft lang ist, sich sogleich verkürzt, wenn Dämpfe von Salpetersäure, Salzsäure oder Essigsäure auf ihn einwirken. Es kommt alles darauf an, von welcher Art der chemische Process ist.

Genaue Versuche haben mir gezeigt, dass Wasserdampf dieselbe Wirkung wie die genannten sauren Dämpfe ausübt, doch ist diese Einwirkung viel schwächer.

Um diese Verhältnisse genauer zu untersuchen, wurden die folgenden Versuche gemacht: *A*, Fig. 1, ist ein Glasrohr, 1,5 cm im Diameter, 5 cm lang; zwei engere Röhren *B* und *C* sind angeblasen. *A* ist oben und unten mittels Kautschukstöpsel verschlossen. *E* ist ein mit Amalgam gefüllter Glasbehälter, aus welchem das Amalgam durch das enge Rohr *D* in *A* ausströmt. Es wird dann in einem ähnlichen Behälter *F* aufgesammelt. *G* ist ein galvanisches Element, *H* ein Milliampèremeter. *G* und *H* sind leitend verbunden mit *E* und *F*, ebenso *G* mit *H*. Bildet sich nun in *A* ein langer Strahl, dann wird der Kreislauf geschlossen und das Ampèremeter schlägt aus. Gewöhnlich ist der electrische Strom hier völlig constant, aber es kann auch geschehen, dass der Zeiger sehr unruhig ist; betrachtet man dann den Strahl genauer im Finstern, sieht man an einzelnen Punkten ganz kleine electrische Funken; hier ist offenbar der Strahl unterbrochen und doch sieht er glatt aus. Es geht hieraus hervor, dass es nothwendig ist, den electrischen Strom anzuwenden, wenn man völlig sicher sein will, dass der Strahl zusammenhängend ist.

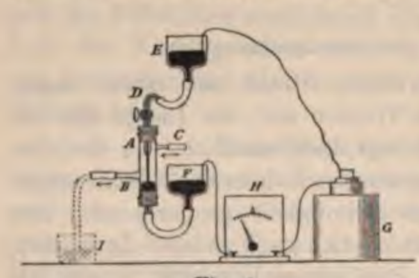


Fig. 1.

Um den Einfluss des Wasserdampfes auf die Länge des Strahles nachzuweisen, liess ich Zinkamalgam mit 4 g Zn pro Kilogramm aus drei verschiedenen Capillarröhren, deren Durchmesser bez. 0,22, 0,18 und 0,14 mm betrug, ausströmen. In

allen Versuchen strömte atmosphärische Luft durch *C* hinein und durch *B* wieder heraus. In den ersten Versuchen, die in der folgenden Tabelle verzeichnet sind, wurde die Luft mittels Phosphorsäureanhydrid getrocknet, in den übrigen liess ich die Luft zuerst durch Mischungen von Schwefelsäure und Wasser gehen; die Dampfspannungen sind Regnault's Tabellen entnommen.

Tabelle I.

Dampfdruck in mm Hg	Durchmesser des Strahles		
	0,22	0,18	0,14
0	lang	lang	lang
0,5	lang	lang	kurz*
2,5	lang	kurz*	kurz
9	lang	kurz	kurz
14	lang	kurz	kurz

Bei den mit * bezeichneten Versuchen war der Strahl bisweilen lang. Der senkrechte Abstand von der Oberfläche in *E* zur Ausflussöffnung war in allen Versuchen derselbe. Mit dem weitesten Rohre strömten in der Minute 2,4 g Amalgam aus. Wir sehen deutlich aus den Versuchen, dass Wasserdampf den Strahl zu verkürzen sucht.

Mit demselben Apparate ist es natürlich leicht, die Wirkungen der sauren Dämpfe nachzuweisen. Sehr anschaulich geschieht es, wenn das Rohr *B* abwärts gebogen ist und in einen Behälter I mit Salzsäure taucht. Lassen wir dann zuerst einen Strom von getrockneter atmosphärischer Luft durch *C*, *A* und *B* gehen, so wird dann der Strahl von Zinkamalgam lang und das Ampèremeter schlägt aus. Wird nun der Luftstrom unterbrochen, dann diffundirt Chlorwasserstoff von I nach *A* und nach Verlauf einiger Minuten löst sich unter Einwirkung des ClH der untere Theil des Strahles in Tropfen auf, und das Ampèremeter geht auf Null zurück. Durch sorgfältiges Arbeiten lässt sich der Moment, in welchem der Strahl sich auflöst, recht genau bestimmen; es scheint selbst möglich zu sein, Bestimmungen von Diffusionsgeschwindigkeiten nach dieser Methode zu machen.

Ich habe gefunden, dass trockene schweflige Säure den Amalgamstrahl kurz macht, und schliesse daraus, dass die Wirkung der flüchtigen Säuren nicht durch ihren Gehalt an Wasserdampf bedingt ist. Dafür spricht auch der Umstand,

dass ihre Einwirkung auf den langen Strahl viel intensiver ist, als die des Wasserdampfes.

Ich habe gefunden, dass Amalgamstrahlen der folgenden Metalle:

K, Na, Mg, Al, Zn, Cd, Pb, Sn, Tl

in trockenem Sauerstoffe lange Strahlen geben. In schwefliger Säure wurden Strahlen von Zn- und Cd-Amalgam lang; das Verhalten anderer Metalle in diesem Gase habe ich nicht untersucht.

§ 20. Das Oxymeter.

Ich habe in zwei vorhergehenden Mittheilungen[1]) gezeigt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff nothwendig ist zur Entstehung der Potentialdifferenz zwischen Amalgam und Quecksilber. Es entsteht nun die Frage: welche Wirkung übt dann der Sauerstoff auf das Amalgam aus? Darüber geben die früheren Untersuchungen keinen Aufschluss und ein solcher ist auch nicht durch chemische Analyse zu erwarten, wegen der Kleinheit der Wirkung. Dagegen schien es mir wahrscheinlich zu sein, dass ich zum Ziele kommen konnte durch Bestimmung des Volumens des vom Amalgame absorbirten Sauerstoffes, und in dieser Erwartung bin ich nicht getäuscht worden.

Der von mir angewandte Apparat ist von folgender Einrichtung. *A* und *B*, Fig. 2, sind zwei Glasbehälter; oben sind sie conisch erweitert und durch zwei Kautschukstöpsel verschlossen. Um sie luftdicht zu machen, wird etwas Quecksilber darauf gegossen. *A* und *B* sind durch das Rohr *C* verbunden, welches mit einem Schwanzhahne *a* und einem gewöhnlichen Hahne *b* versehen ist. Mit *C* ist das fein ausgezogene Glasrohr *c* durch ein Kautschukrohr verbunden. Das mit Hahn versehene Glasrohr *d* dient dazu, Quecksilber bez. Amalgam in *A* hineinzubringen. Soll die Luft in *A* und *B* getrocknet werden, werden zwei Metallkörbchen *x* und *y* mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt.

Um immer denselben Luftdruck in *A* und *B* zu haben, sind sie durch das enge Rohr *D* verbunden. Dieses ist wieder mit dem Manometer *E* verbunden. Der Manometer besteht

1) l. c.

aus dem Capillarrohr *E* von etwa einem Millimeter inneren Durchmesser und aus dem weiteren Behälter *E'*; die Manometerflüssigkeit ist Toluol. *L*, *M'* und *M* bilden ein Quecksilbermanometer, das Rohr *L* ist in Cubikmillimeter eingetheilt.

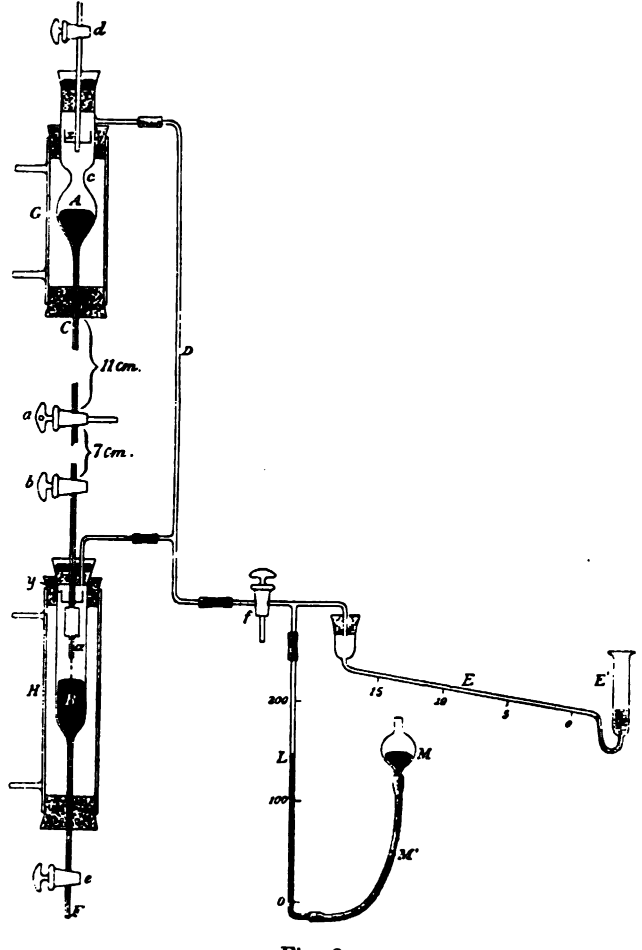


Fig. 2.

Wir denken uns zuerst den Behälter *A* mit Quecksilber gefüllt bis zur Marke *c*, *B* dagegen leer und den Hahn *e* geschlossen. Oeffnen wir jetzt die Hähne *a* und *b*, dann strömt das Quecksilber als feiner Strahl aus dem Rohre *α* in *B* hinein.

Ein entsprechendes Volumen Luft geht aus *B* durch *D* nach *A*. Da das Quecksilber sich nicht mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, sollte man erwarten, dass der Druck im ganzen Apparate keine Aenderung erfahren würde. Doch wird man finden, dass der Druck zunimmt, und die Ursache liegt klar auf der Hand, die Temperatur des Zimmers steigt mit der Höhe, folglich ist *A* wärmer als *B*. Um *A* und *B* bei derselben Temperatur zu erhalten, sind beide mit weiten Glasröhren *G* und *H* umgeben, die oben und unten mit Kautschukpfropfen geschlossen sind. Aus einem grossen Behälter strömt Wasser von Zimmertemperatur durch die beiden Röhren und giebt ihnen dieselbe Temperatur.

Selbst wenn diese Fehlerquelle entfernt ist, erhält man doch bisweilen Druckänderungen mit reinem Quecksilber. Es können verschiedene Umstände dazu beitragen. Einmal spielt die Feuchtigkeit eine grosse Rolle. Sind nicht sowohl die Luft, als auch die Glaswände sehr trocken, so kann Wasserdampf entweder frei werden oder vom Glase absorbirt werden, und dadurch werden bedeutende Druckänderungen hervorgebracht.

Leicht bilden sich sowohl in den Behältern, als auch im Rohre *C* kleine Lufttropfen. Befinden sie sich unterhalb *b*, dann werden sie zusammengepresst, sobald *b* geöffnet wird; das Manometer zeigt eine Druckverminderung an; im entgegengesetzten Falle steigt der Druck. Es ist überhaupt nothwendig, recht vorsichtig zu sein, um gute Resultate zu erhalten.

§ 21. Versuche mit reinem Quecksilber im Oxymeter.

In dem Folgenden gebrauche ich immer dieselben Bezeichnungen für die am häufigsten vorkommenden Grössen, nämlich:

D Durchmesser des Ausströmungsrohres *α* in Centimetern;

l Länge der zusammenhängenden Strahlen in Centimetern;

L senkrechter Abstand zwischen der Spitze des Ausströmungsrohres und der Oberfläche des Quecksilbers bez. Amalgams in *B* in Centimetern;

s Areal des inneren Querschnittes des Rohres *B* in Quadratcentimetern;

M Stand des Manometers. Die Scala war in Millimeter eingetheilt, Nullpunkt unten;

a die einer Steigerung des Manometers von 1 mm entsprechende Absorption in Cubikmillimetern;

σ die Absorption in einem Quadratcentimeter neugebildeten Amalgamoberfläche.

Unter der Annahme, dass der Durchmesser des Strahles demjenigen des Ausströmungsrohres gleich ist, ist die Grösse der in t Secunden gebildeten Amalgamoberfläche leicht zu finden. Nennen wir sie S und ist H die Ausströmungsgeschwindigkeit, so haben wir als Ausdruck für das Volumen V des Amalgams

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 H t$$

und für die Oberfläche S

$$S = \pi D H t$$

und folglich

$$S = \frac{4V}{D}.$$

Um den Gang der Versuche zu zeigen, führe ich als Beispiel folgendes an.

Tabelle II.

Reines Quecksilber in trockener atmosphärischer Luft.

l = 2 cm. D = 0,019 cm. s = 2,7 cm². a = 2,5 mm³.

	Zeit		L	I		II	
	min	sec		M	ΔM	M	ΔM
A	0	0	H	− 36	+ 1	29	0
	1	0	H	+ 37		29	
B	0	0	H	36	− 7	28	− 6
	0	30	4,5	29	− 1,5	22	− 2,5
	1	0	3,8	27_5	0	19_5	− 0,5
	1	30	3,0	27_5	+ 1,5	19	+ 0,5
	2	0	2,2	29	+ 1	19,5	+ 0,6
	2	30	1,4	30	+ 1,5	20	+ 1
	3	0	0,5	31_5	+ 0,5	21	0
	3	19	0,0	32	0	21	0
	3	30	− 0,2	32	0	21	0
C	3	30	− 0,2	32	0	21	1,5
	4	0	− 0,2	32	0,5	21_5	0
	5	0	− 0,2	32_5		21_5	

In dieser Tabelle sind die Resultate zweier Versuche I und II enthalten. Sprechen wir zuerst von I. Anfangs (A) ist der Hahn b (Fig. 2) geschlossen; man beobachtet den Stand des Manometers von Minute zu Minute; in I steigt es 1 mm in der Minute. In der zweiten Periode (B) ist der Hahn b geöffnet, das Quecksilber strömt aus dem oberen in den unteren Behälter. Anfangs ist nur soviel Quecksilber in B, dass eben das enge Rohr oberhalb des Hahnes e gefüllt ist, bis zu einem Abstande L von α. L ist ungefähr 5,5 cm. Gleich nach der Oeffnung des Hahnes b sinkt das Manometer um 7 mm; die fortgesetzte Ausströmung dagegen bringt nur eine sehr kleine Aenderung im Stande des Manometers hervor. Nach Verlauf von 3 Min. 19 Sec. ist B bis zum Ende des Ausströmungsrohres gefüllt und nach Verlauf von 3 Min. 30 Sec. wird der Hahn b verschlossen. In der dritten Periode (C) steigt das Manometer wieder etwa 0,5 mm in der Minute.

In der Zeit von 3 Min. 19 Sec. = 199 Sec. waren 14,2 cm³ Quecksilber in den Behälter B eingeströmt; ist H die Einströmungsgeschwindigkeit, so haben wir

$$14{,}2 = \frac{\pi}{4}\,0{,}0190^2 . H . 199,$$

folglich

$$H = 252\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Die mittlere Fallhöhe von A bis α war 40 cm, die zu erwartende Geschwindigkeit ist folglich $\sqrt{80 . 981} = 280$ cm. Der Unterschied zwischen 280 und 252 rührt von der Reibung her.

In der Zeit zwischen 1 Min. 0 Sec. und 3 Min. 0 Sec. strömten 2,7 (3,8 − 0,5) = 8,91 cm³ Hg in B hinein. Es bildete sich in dieser Zeit eine Quecksilberoberfläche S

$$S = \frac{4 \times 8{,}91}{0{,}0190} = 1880\,\text{cm}^2.$$

Dafür zeigte das Manometer eine Absorption von

$$31{,}5 - 27{,}5 = 4{,}0\ \text{mm oder}\ 4{,}0 \times 2{,}5 = 10\,\text{mm}^3.$$

Die Absorption pro Quadratcentimeter betrug also

$$^{10}/_{1880} = 0{,}005\ \text{mm}^3.$$

Diese sehr kleine Grösse schreibe ich aber auf Rechnung der Versuchsfehler.

Trockener Wasserstoff ist ebenso unwirksam wie atmosphärische Luft.

Ich habe auch Versuche mit reinem Quecksilber in einer Atmosphäre von feuchter atmosphärischer Luft angestellt; dabei wurde eine zwar kleine, aber doch merkliche, mit dem Feuchtigkeitsgehalt wachsende Absorption beobachtet. Ob sie durch Unregelmässigkeiten, bewirkt durch Adhäsion des Wasserdampfes am Glase, veranlasst wurde oder nicht, mag dahingestellt sein. Möglich ist es auch, dass die fallenden Quecksilbertropfen wie bei den Versuchen von Ph. Lenard[1]) Electricität erregen und dadurch die Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff bewirken.

§ 22. Zinkamalgam in trockener und feuchter Luft.

Ich gehe nun zu dem eigentlichen Zwecke dieser Untersuchung, der Oxydation der Amalgame über. Da diese Frage bisher fast nicht untersucht ist, habe ich sehr viel Mühe gehabt, um über die wichtigsten Bedingungen ins Reine zu kommen. Die ersten Versuche gaben sehr unsichere Resultate; es zeigte sich zuletzt, dass die Absorption in hohem Grade von dem Feuchtigkeitsgehalte bedingt wurde. Wir haben hier mit einer unüberwindlichen Schwierigkeit zu kämpfen. Es ist ja unmöglich, alle Feuchtigkeit zu entfernen, und selbst äusserst kleine Mengen sind hier noch im Stande, bedeutende Wirkungen hervorzubringen. Erst als ich Phosphorsäureanhydrid in die Behälter *A* und *B* gebracht hatte, wurden die Resultate einigermaassen constant.

Bei den jetzt zu besprechenden Versuchen war kein Phosphorsäureanhydrid im Oxymeter; er wurde mit atmosphärischer Luft gefüllt, die entweder vorher mittels P_2O_5 getrocknet (Dampfdruck gleich Null gesetzt) oder mittels Mischungen von concentrirter Schwefelsäure und Wasser feucht gemacht war.

Tabelle III ist in folgender Weise zu verstehen. Anfangs war soviel Amalgam im Behälter *B*, dass der Abstand von seiner Oberfläche zur Ausströmungsöffnung 10 cm betrug. Nun wurde der Hahn *b* geöffnet, Amalgam strömte aus *A* in *B* hinein, bis der genannte Abstand 8 cm betrug. Es war in

1) Lenard, Wied. Ann. **46.** p. 628. 1892.

derselben Zeit das Manometer um 21 mm gestiegen. Ebenso stieg das Manometer um 19,5 mm, indem bei fortgesetzter Ausströmung das Niveau des Amalgams in B wieder um 2 cm stieg.

Tabelle III.

Zinkamalgam $^4/_{1000}$ in feuchter atmosphärischer Luft.
$D = 0{,}0259$ cm. $s = 1{,}092$ cm. $a = 1{,}9$ mm³.

Nr.	Dampfdruck mm	L nimmt von L_1 bis L_2 ab						
		L_1 10 L_2 8	8 6	6 4	4 2	2 0	10 6	6 2
1	0	21	19,5	18,5	15,2	5,5	40,5	33,7
3	3,5	20,7	16	15,2	13	4	36,7	28,2
3	5,5	20	15,7	14,5	12,5	4,5	35,7	27
4	10,5	26,2	18,2	13,4	9	—	44,4	22,4
5	10,5	28	25,5	24,5	17,5	4,5	53,5	42
6	5,5	29	24,2	20,7	19,5	7	53,2	40,2
7	5,5	23	23,7	23,7	11,5	4,7	46,7	25,2
8	3,5	21,7	17	18,7	14,5	6	38,7	33,2
9	0	28,5	24,7	24,7	19,7	8,2	53,2	44,4

Die Absorption nimmt im ersten Versuche langsam ab, indem die Länge des Strahles abnimmt; wenn aber die Länge sehr klein, etwa 2 cm wird, nimmt sie sehr geschwind ab. Ich erwartete, dass diese Absorption für sehr kurze Strahlen mit der Länge des Strahles geschwind wachse, dagegen für lange Strahlen constant werden sollte. Ich habe nämlich gefunden, dass die Potentialunterschiede zwischen Amalgamen und Quecksilber sich in dieser Weise verhielten. Ganz nach Erwarten ging es also nicht, doch ist die Abnahme der Absorption mit der Länge des Strahles eben nicht gross.

In Versuch 1 löste der Strahl sich nicht in Tropfen auf. Auch in Versuch 2 und 3 war er, soviel ich sehen konnte, zusammenhängend; in 4 und 5 löste er sich dagegen in Tropfen auf und der zusammenhängende Theil war nur etwa 1 cm lang.

Die gefundenen Resultate sind übrigens sehr schwankend, sie zeigen, dass der Wasserdampf in sehr complicirter Weise wirksam ist.

Es ist noch folgendes zu bemerken. Nach Abschluss des ersten Versuches wurde Hahn *e* geöffnet und dadurch der Behälter *B* entleert; er war dann innen mit einer spiegelnden Schicht von Amalgam belegt. Indem nun bei dem folgenden Versuche feuchte Luft hineingebracht wurde, löste diese Schicht sich nach und nach vom Glase ab; wahrscheinlich enthielt die anfänglich spiegelnde Schicht etwas Zinkoxyd, welches später mit Wasser Hydrat bildete.

§ 23. Zinkamalgam in trockener atmosphärischer Luft.

Dass die oben mitgetheilten Versuche recht unsichere Resultate gegeben haben, kann von verschiedenen Ursachen herrühren. Die wichtigsten sind, wie ich glaube, die folgenden.

1. Die Ausströmung des Amalgams ist unregelmässig. Die Länge des Strahles und die Grösse der Tropfen ist nicht constant. Kleine Stösse und Erschütterungen wirken sehr stark auf sie ein. Die Oeffnung wird leicht theilweise durch Staubtheile bez. Oxyd verschlossen, und eine dünne graue Schicht bekleidet bald das Innere des Ausströmungsrohres.

2. Der Verlauf der Absorption ist unregelmässig. Besonders mit starken Amalgamen und grossem Sauerstoffdruck bekleidet der Strahl sich bisweilen mit einer sehr dünnen festen Membran von Zinkoxyd. Diese feste Schicht bildet sich um so leichter, je trockener die umgebende Atmosphäre ist. Diese röhrenförmige Schicht beginnt sehr nahe bei der Ausströmungsöffnung und kann selbst an dieser festsitzen, sie reicht bisweilen zur unteren Amalgamfläche herab; durch sie wird die Absorption wenigstens theilweise aufgehoben. Ich habe auch gefunden, dass das Amalgam bisweilen sehr unruhig ausströmt, man hört ein eigenthümliches prasselndes Geräusch. In diesem Falle kommen immer neue Amalgamtheile an die Oberfläche und die Absorption kann dann viel grösser werden als bei ruhiger Ausströmung.

3. Ist die Luft nicht ganz trocken oder löst sich unter den Versuchen Feuchtigkeit von der Glasoberfläche ab, so werden die Resultate auch unsicher. Ist die Luft trocken, so wird der chemische Process z. B. durch

$$Zn + O = ZnO$$

dargestellt; ist etwas Feuchtigkeit anwesend, haben wir dagegen

$$Zn + O + H_2O = Zn(OH)_2.$$

Die Absorption ist im letzten Falle dreimal grösser als im ersten für dieselbe Zinkmenge. Wahrscheinlich finden beide Processe zur selben Zeit statt. Der erste scheint aber schneller beendet zu sein als der zweite; ich glaube, dass die Hydratbildung stets fortschreitet, wie lange auch der Strahl mit feuchtem Sauerstoff in Berührung sei.

Bei den in § 22 beschriebenen Versuchen wurde die Luft in Versuch 1 mit P_2O_5 getrocknet, bevor sie in den Oxymeter kam; wahrscheinlich löst sich dann etwas Feuchtigkeit vom Glase; bei den jetzt zu besprechenden Versuchen waren zwei kleine Behälter, x und y, mit P_2O_5 im Oxymeter angebracht; wird dann das Oxymeter verschlossen, so steigt das Manometer anfangs ziemlich rasch, kommt aber bald zur Ruhe, und die Luft ist dann so trocken als möglich.

Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen angestellt. Anfangs war der Abstand von der Ausströmungsöffnung zur Oberfläche des Amalgams in B gleich 10 cm. Nun wurde der Hahn b geöffnet und der Stand des Manometers nach Verlauf gleich langer Zeiträume abgelesen. Der Versuch wurde unterbrochen, wenn die Amalgamoberfläche das Ausströmungsrohr erreicht hatte.

Tabelle IV.

Zinkamalgam $^1/_{16}$/1000. Atmosphärische Luft.

$D = 0{,}0259$ cm. $s = 0{,}9$ cm^2. $a = 2{,}1$ mm^3.

Erster Versuch. Länge des Strahles $l = 3$ cm.

Zeit	15	15	15	15	15	Summe	75 sec
Absorption	11,5	12,5	12	8	2	„	46

Zweiter Versuch.

Zeit	20	20	20	20	20	20	8	Summe	128 sec
Absorption	7	6,5	6,5	8,3	6,5	3,5	0	„	38,3

Im ersten Versuche stieg das Manometer in den ersten 15 Sec. 11,5 mm und das Ausströmungsrohr wurde in 75 Sec. erreicht. Im ersten Versuche stand der Hahn a offen, im zweiten wurde er etwas gedreht, die Ausströmung geschieht deshalb langsamer. Im ersten Versuche ist die Absorption

constant, solange der Weg, auf welchem das ausströmende Amalgam mit atmosphärischer Luft in Berührung steht, länger als $(21 . 5/5 . 15) . 10 = 4$ cm ist; im zweiten ist sie constant, wenn derselbe Weg länger als $(48/128) = 3{,}75$ cm ist. Die Verminderung der Ausströmungsgeschwindigkeit setzt die Absorption herab von 46 auf 38,3.

Im ersten Versuche strömten in den ersten 45 Sec.

$$\frac{45}{75} \times 0{,}9 \times 10 = 5{,}4 \text{ cm}$$

Amalgam aus. Die neugebildete Amalgamoberfläche ist also

$$\frac{4 \times 5{,}4}{0{,}0259} = 834 \text{ cm}^2.$$

Die entsprechende Absorption am Manometer abgelesen ist 36 oder $36 \times 2{,}1 = 76$ mm³. Jeder Quadratcentimeter Amalgamoberfläche hat also 0,091 mm³ Sauerstoff absorbirt. Doch hat die Absorption wahrscheinlich nicht ihr Maximum erreicht, bevor der Strahl sich in Tropfen auflöste. Indem nun die Tropfen gebildet werden, wird die Amalgamoberfläche verkleinert; die Absorption muss deshalb grösser als 0,091 sein.

Tabelle V.

Zinkamalgam $^1/_4/1000$.

$D = 0{,}0259$ cm. $s = 0{,}92$ cm. $a = 2{,}1$ mm.

Erster Versuch.

Zeit	15	15	15	15	10	Summe 70 sec
Absorption	13	14,5	13,5	7,5	0	„ 48,5

Zweiter Versuch.

Zeit	15	15	15	15
Absorption	15	14	15,5	11,5

Dritter Versuch.

Zeit	15	15	15	15	14	Summe 74 sec
Absorption	17	17	16,5	14	2	„ 66,5

Im ersten Versuche war das ursprüngliche Amalgamniveau 9 und nicht wie sonst 10 cm unter dem Ausströmungsrohre. In allen Versuchen ist die Absorption in der ersten Zeit constant, sie nimmt aber rasch ab, wenn der Strahl nur kurze Zeit mit dem Gase in Berührung ist. Der absolute Betrag der Absorption wächst von Versuch zu Versuch, wahrscheinlich weil die Luft immer trockener wird.

Die Absorption σ pro Quadratcentimeter Amalgamoberfläche ist

im ersten Versuche $\sigma = 0{,}107$
„ zweiten „ $\sigma = 0{,}114$
„ dritten „ $\sigma = 0{,}125$.

Tabelle VI.

Zinkamalgam 1/1000. Atmosphärische Luft.
$D = 0{,}0259$ cm. $s = 0{,}9$ cm². $a = 2{,}3$ mm³.

Erster Versuch.

Zeit	15	15	15	15	15	15	Summe 90
Absorption	11*	14*	16*	13*	11	4	„ 69 sec

Zweiter Versuch.

Zeit	20	20	20	20	8	Summe 89 sec
Absorption	20,5*	19*	18*	15	1	„ 73,5

Die mit einem Sterne markirten Beobachtungen geben:

erster Versuch $\sigma = 0{,}13$
zweiter „ $\sigma = 0{,}14$.

Eine andere Versuchsreihe mit demselben Amalgame (1/1000) geben folgende Resultate:

Tabelle VII.

Zeit	20	20	20	20 sec.
a	18	17	16	12,5
b	18	18,3	9	11
c	19,5	21	19	15,2
d	21,5	21,5	19	19
e	21	19	18	14

Bei Tabelle VI und VII ist zu bemerken, dass der Strahl fast immer lang war.

In der Versuchsreihe *b* ist die Absorption ganz abnorm. Es zeigte sich aber, dass der Strahl nicht verschwand beim Schliessen des Hahnes *b*; er hatte sich mit einer festen Schicht von Amalgam bekleidet, wovon oben (p. 555) die Rede war.

Was können diese Versuche uns lehren? Vergleichen wir die Absorption in feuchter Luft (§ 22) und in trockener Luft (§ 23) miteinander, so fällt es auf, dass die Absorption mehr und mehr constant wird. Namentlich giebt Tab. IV sehr constante Resultate; mit stärkerem Amalgam sind die Resultate wieder etwas unregelmässiger. Es liegt dies wahrschein-

lich daran, dass die Strahlen aus schwachen Amalgamen sich bald in Tropfen auflösen, deren Oberfläche keine weitere Veränderung erfährt, namentlich sind es immer dieselben Theile, die an der Oberfläche sich befinden.

Ich meine also, dass wir die Sache folgendermaassen auffassen können. Strömt Zinkamalgam in einem langen Strahle in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aus, dann bekleidet es sich nach und nach mit einer dünnen Oxydschicht; nach sehr kurzer Zeit ist soviel Oxyd gebildet, dass keine weitere Oxydation stattfinden kann. Die Absorption ist dann unabhängig von der Länge des Strahles geworden. Es ist ganz dasselbe, was wir von der Oxydation des Zinks an der Atmosphäre wissen: eine dünne Oxydschicht schützt das Metall gegen weitere Angriffe des Sauerstoffes.

Wie lange Zeit braucht eine solche Amalgamoberfläche, um sich mit Sauerstoff zu sättigen? Aus den ersten Versuchen in Tab. IV sehen wir, dass die Absorption in den ersten 45 Sec. constant ist, in den letzten 30 Sec. dagegen nimmt sie ab, und hört zuletzt ganz auf. Und wir fanden dadurch, dass die Oxydation in den ersten 4 cm von dem Ausströmungsrohre gerechnet stattfindet. In 75 Sec. strömen 9 cm³ Amalgam in B hinein, wir finden somit die Geschwindigkeit des Amalgams H aus der Gleichung

$$9 = \frac{\pi}{4} \times 0{,}0259^2 \times H \times 75$$

$$H = 228 \frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}.$$

Zur Sättigung braucht das Amalgam demnach $^4/_{228} = {}^1/_{57}$ sec. Diese Grösse ist natürlich nur eine rohe Schätzung.

Wie hängt die Absorption von der Stärke des Amalgams ab? Wir fanden

g Zn : 1000 g Hg	Absorption σ
$^1/_{16}$	0,09
$^1/_4$	0,11—0,12
1	0,13—0,14

Es zeigen diese Zahlen, dass die Absorption nur sehr langsam mit der Concentration wächst, und es wird wahrscheinlich für starke Concentration die Absorption constant.

Wenn der Oxymeter möglichst stark getrocknete Luft enthält, bildet das Zinkoxyd im Behälter *B* eine eigenthümliche schwammige Masse; sobald sie mit feuchter Luft in Berührung kommt, fällt sie plötzlich zusammen. Es ist hier nur von der Absorption in atmosphärischer Luft die Rede gewesen. Versuche mit Wasserstoff und Stickstoff zeigen, dass diese Gase unwirksam sind. Dass sie absolut unwirksam sind, darf ich nicht behaupten; doch ist ihre Absorption gewiss 50 mal kleiner als die des Sauerstoffes.

§ 24. Einfluss der Stärke des Amalgams.

Ist das Amalgam so schwach, dass der Strahl sich bald in Tropfen auflöst, so wächst die Absorption mit der Stärke des Amalgams. Anders verhält es sich, wenn die Stärke des Amalgams so gross ist, dass der Strahl lang wird, wie es in den folgenden Versuchen der Fall war, wo Zinkamalgame verschiedener Stärke in trockenen Sauerstoff hineinströmten.

Tabelle VIII.

Zinkamalgam in trockenem Sauerstoff. Langer Strahl.
$D = 0{,}0259$ cm. $s = 2{,}7$ cm². $a = 2{,}05$ mm³.

L	Zeit	g Zink in 1000 g Hg					
		$^1/_4$	$^1/_2$	1	1	2	4
5,0—4,2	0"— 15"	1	7,5	2,5	5	2	8
4,2—3,6	15 — 30	7	9,5	10	7	7,5	10,5
3,6—3,0	30 — 45	9,5	10	11	9	10	10,5
3,0—2,4	45 — 60	10,5	10,5	10,5	10	10	11,5
2,4—1,8	60 — 75	10,5	10	10	9,5	10,5	11
1,8—1,2	75 — 90	9	9,5	8,5	10	10,5	9,5
1,2—0,6	90 —105	6	6	6,5	8	7,5	11,5
0,6—0,0	105 —120	1,5	1,5	0,5	3,5	2,5	3,5

Die Zahlen in Tab. VIII [illegible] Mittelwerthe aus zwei Versuchen. Die ersten Versuch[illegible], wie es oft der Fall gewesen ist, sehr unregelmässige [illegible] Von 30 Sec. ab wurden sie besser, [illegible] Absorption, wenigstens sehr nahe, [illegible]hängig ist, obgleich das letzte [illegible] ist. Wenn der Strahl [illegible] die Absorption

mit der Länge des Strahles sehr stark ab, doch weniger bei den stärksten Amalgamen. Es ist aber auch zu erwarten, dass der Strahl in diesem Falle in kurzer Zeit gesättigt wird.

Aus diesen und ähnlichen Versuchen schliesse ich, dass die Absorption bei langen Strahlen von der Stärke des Amalgams unabhängig ist.

§ 25. Einfluss des Sauerstoffdruckes.

Um zu sehen, ob die Absorption bei langen Strahlen (wobei ich, wie immer, solche Strahlen verstehe, die sich nicht in Tropfen auflösten) von dem Sauerstoffdrucke abhänge, wurden Versuche mit demselben Amalgame in Sauerstoff und atmosphärischer Luft angestellt.

Tabelle IX.

Zinkamalgam 4/1000 in atmosphärischer Luft und Sauerstoff.

D = 0,0259 cm. s = 2,7 cm². a = 2,05 mm³.

L	Zeit	Luft	Sauerstoff	Sauerstoff	Luft	Mittel	
						Luft	Sauerstoff
5 —4,2	0"— 15"	5,5	8	9	3	4	8,5
4,2—3,6	15 — 30	9,5	8	9,5	6,5	8	9
3,6—3,0	30 — 45	10	11	10,5	8,5	9	11
3,0—2,4	45 — 60	10	12	10,5	10,5	10	11
2,4—1,8	60 — 75	9,5	12	12,5	11	10	12
1,8—1,2	75 — 90	8	11,5	11	9,5	9	11
1,2—0,6	90 —105	7	8,5	8	8,5	8	8
0,6—0,0	105 —120	1	3,5	4	2,5	2	4

Die Gase wurden, ehe sie in den Oxymeter hineinströmten, mittels concentrirter Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet. In den Behältern *A* und *B* des Oxymeters befand sich ausserdem P_2O_5.

Wie man sieht, ist die Absorption etwas grösser in Sauerstoff, als in atmosphärischer Luft; doch ist der Unterschied klein im Vergleiche mit dem Unterschied der Partialdrucke des Sauerstoffs. Auch ist zu bemerken, dass jede Unregelmässigkeit in der Ausströmung und Bewegung des Strahlen die Absorption in Sauerstoff

In Tab. X sind die Resultate einer ähnlichen Versuchsreihe mit einem schwächeren Amalgame, 0,9 g im Kilogramm Quecksilber, mitgetheilt. Uebrigens war alles wie in Tab. IX.

Tabelle X.
Zinkamalgam 0,9/1000 in atmosphärischer Luft und Sauerstoff.

I Luft	II Sauerstoff	III Sauerstoff	IV Luft	V Luft	VI Sauerstoff
10	8,5	13	12	—	—
9,5	12	16	12	6	8
10	10	17	11	10	7
10,5	11,5	14	12	9,5	8
12	10	16	10	9,5	10
9	8	13	8	9	8
6	8	10	3	7,5	6,5
1	0,5	−1	−1	4,5	5

Hier ist folgendes zu bemerken. Die Versuche I und II geben dieselbe Absorption für atmosphärische Luft und Sauerstoff. Im III. ist die Absorption viel zu gross. Als ich nach der Ursache suchte, bemerkte ich eine kleine Masse, wahrscheinlich Oxyd, die an der Oeffnung des Ausströmungsrohres sass. Sie brachte eine gewisse Unregelmässigkeit in dem ausfliessenden Strahl hervor, wodurch die Absorption vergrössert werden muss. Diese Masse liess ich bei dem Versuch IV sitzen bleiben, und sie vergrösserte auch hier die Absorption, natürlich ist hier die Wirkung der Luft kleiner als früher in Sauerstoff. Bei den Versuchen V und VI ist diese Masse entfernt worden und die Absorption fällt wieder gleich gross in beiden Atmosphären aus.

Aus diesen Versuchen schliesse ich, dass die Absorption bei langen Strahlen von dem Drucke des Sauerstoffs unabhängig ist, natürlich gilt das jedoch nur, wenn wir von dem ersten Augenblicke nach dem Austreten des Amalgams absehen.

§ 26. **Natriumamalgam.**

Indem ich davon ausgehe, dass das Verhalten des Zinkamalgams als für die schweren Metalle typisch zu betrachten ist, werde ich nun die Resultate einer entsprechenden Untersuchung über die Wirkung des Natriumamalgams wiedergeben.

Zuerst theile ich einige Versuche über die Absorption durch Natriumamalgam in trockener atmosphärischer Luft mit. Es war Phosphorsäureanhydrid in den beiden Behältern *A* und *B* des Oxymeters.

Tabelle XI.

Natriumamalgam 0,6/1000 in trockener atmosphärischer Luft und Sauerstoff. Langer Strahl.

$D = 0{,}0201$ cm. $s = 2{,}7$ cm². $a = 2{,}5$ mm².

Zeit	*L*	Luft	Luft	Sauerstoff	Sauerstoff	Luft
0ˢ— 15ˢ	5,3—4,8	18	22,5	14	12,5	—
15 — 30	4,8—4,5			12	13	12
30 — 45	4,5—4,1	26	11,5	14	16	11
45 — 60	4,1—3,7		12	14	13	12
62 — 75	3,7—3,3	25	8	17	15	12
75 — 90	3,3—2,9		12	13	15	11
90 —105	2,9—2,4	24	11	11	12	—
105 —120	2,4—2,0		11	11	12	9
120 —135	2,0—1,6	20	8	11	12	17
135 —150	1,6—1,2		9	10	10,5	
150 —165	1,2—0,8	7	7	8	9,5	—
165 —180	0,8—0,4	1,5	5	3	7	—
180 —195	0,4—0,0	0	0	1	3	—

In der Hauptsache verläuft die Absorption mit Natriumamalgam in derselben Weise wie mit Zinkamalgam. Ist der Strahl mehr als 2 cm lang, so wird die Absorption constant. Der Sauerstoffdruck ist von geringem Einfluss auf die Grösse der Absorption. Sie scheint wohl etwas grösser in Sauerstoff als in atmosphärischer Luft zu sein; doch glaube ich, dass dies von secundären Ursachen bedingt ist.

Es ist wahrscheinlich, dass sehr geringe Mengen von Wasserdampf von grossem Einfluss auf die Oxydation des Natriums sind. Um dies zu prüfen wurden folgende Versuche angestellt.

In der ersten Versuchsreihe (Dampfdruck 0, Tab. XII) enthielten beide Behälter des Oxymeters Phosphorsäureanhydrid. Die Absorption in möglichst trockener Luft ist hier auffallend gross. Mit Wachsen des Feuchtigkeitsgehaltes nimmt sie ab,

bleibt aber unabhängig von der Länge des Strahles, solange dieser selbst „lang" ist.

Tabelle XII.

Natriumamalgam 0,6/1000 in trockener und feuchter atmosphärischer Luft. $D = 0,0201$ cm. $s = 2,7$ cm². $a = 2.5$ mm³.

Dampfdruck mm	L nimmt von L_1 bis L_2 ab						Stahl
	$L_1 = 4,9$ / $L_2 = 4,1$	4,1 / 3,3	3,3 / 2,4	2,4 / 1,6	1,6 / 0,8	0,8 / 0,0	
0	26	25	24	20	8,5	—	lang
5,5	15	15	14	14	12	8	lang
10,5	6	6	6	9	7	6	lang
14	25	—	—	6	1	—	2 cm

Erst wenn der Strahl kurz wird, wächst die Absorption mit der Zeit, in welcher er der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt ist.

In trockener Luft setzt sich an der Oberfläche des Behälters *B* eine starkspiegelnde Schicht ab. Sobald aber feuchte Luft hinzutritt, löst sie sich vom Glase ab und bildet ein graues Pulver. Dasselbe Phänomen wurde auch mit Zinkamalgam beobachtet.

Da das Natriumamalgam sich so eigenthümlich verhält, habe ich noch folgende Versuche über den Einfluss der Feuchtigkeit ausgeführt.

Tabelle XIII.

Natriumamalgam 0,6/1000 in trockener und feuchter Luft. $D = 0,0201$ cm. $s = 2,7$ cm² $a = 2,5$ mm³

Dampfdruck mm	Strahl	L nimmt von L_1 bis L_2 ab					
		$L_1 = 4,0$ / $L_2 = 3,3$	3,3 / 2,7	2,7 / 2,0	2,0 / 1,3	1,3 / 0,6	0,6 / 0,0
0	lang	24	21	22	19,5	—	—
0,15	lang	14,5	14,5	15	13	10,5	3,5
0,15	lang	13,5	13,5	15	—	—	4
2,2	lang	12,5	13,5	16	12	13	5
2,2	lang	13	13,5	15	13	11	4
5,8	lang	12	14	13	14	12	3
8,5	lang	11	13	12	11	6	3
8,5	lang	10	11	12	9,5	—	—
9,6	2 à 3 cm	18	15	11	8	8	5
10,5	1,5 à 2 cm	19	19	18	14	9	—

Wir lernen aus diesen Versuchen, dass selbst sehr kleine Mengen von Wasserdampf die Absorption viel kleiner machen. Bei wachsendem Drucke der Dämpfe hält die Absorption sich zuerst constant, aber ändert wieder ihren Gang bei grossen Drucken. Vielleicht steht dies mit den drei Oxydationsstufen des Natriums in Verbindung.

Im ersten Versuche war der Oxymeter mittels P_2O_5 getrocknet; es bildete dann das Amalgam eine spiegelnde Belegung im Innern des unteren Behälters *B*. Schon die kleine Feuchtigkeitsmenge im nächsten Versuche (0,15 mm) reichte hin, um den grössten Theil dieser Belegung verschwinden zu lassen.

Mit Zink gelingt es immer, das Manometer zum Stillstand zu bringen, wenn keine Ausströmung von Amalgam stattfindet. Mit Natriumamalgam war dies in den zwei letzten Versuchen nicht möglich; das Manometer stieg immer, obgleich ziemlich langsam. Es ist zu erwarten, dass auch hier in Ruhe Oxydation bez. Hydratbildung stattfindet.

Ich habe auch über die Absorption durch Kaliumamalgam in atmosphärischer Luft und Sauerstoff Versuche gemacht. Diese führten jedoch nicht zu befriedigendem Resultate, und ich will deshalb nur bemerken, dass in möglichst trockener Atmosphäre sich auch Absorption zeigte, wenn keine Ausströmung von Amalgam stattfand. Es oxydirten sich also selbst ruhende Oberflächen von Kaliumamalgam in trockener Luft.

Ich habe auch Versuche über die Absorption von Wasserstoff durch Natriumamalgam angestellt. Anfangs war der Natriumamalgamstrahl (0,21/1000) kurz und löste sich in Tropfen auf, die Absorption war dann sehr gering. Nach und nach ward der Strahl länger und damit wuchs auch die Absorption. Vielleicht ist im Verlaufe des Versuches etwas atmosphärische Luft in den Apparat hineindiffundirt. Indem ich nach Beendigung der Versuche das Amalgam abfliessen liess, zeigten sich im oberen Theile des Behälters *B* (Fig. 2) Spuren einer spiegelnden Schicht; der untere Theil des Behälters dagegen war unbelegt. Ich schliesse hieraus, dass die wahrgenommene Absorption durch Sauerstoff bedingt ist, und glaube deshalb, dass Wasserstoff nicht absorbirt wird.

Mit Stickstoff dagegen nahm ich eine nicht unbedeutende

Absorption wahr; der Strahl war auch anfangs lang; nach und nach nahm die Absorption jedoch ab, der Strahl schien auch kurz zu werden; wenn der Abstand zwischen dem Ausströmungsrohre und dem Amalgam im Behälter *B* 35 mm betrug, war keine Absorption mehr wahrzunehmen. Auch hier bin ich geneigt anzunehmen, dass Stickstoff nicht absorbirt wird; die Absorption ist dann auf die Rechnung von Sauerstoff oder Wasserdampf zu schieben. Es war zwar der Stickstoff durch Pyrogallol von Sauerstoff befreit, doch ist auf völlige Reinheit nicht zu rechnen, besonders da der Oxymeter selbst durch Diffusion durch die Kautschukverbindungen Luft aufnehmen und abgeben kann.

§ 27. Ueber den Einfluss der Ausströmungsgeschwindigkeit.

Die vorhergehenden Versuche haben ergeben, dass die Absorption bei langen Strahlen unabhängig von der Stärke des Amalgams und der Grösse des Sauerstoffdruckes ist; es ist danach zu erwarten, dass die Absorption von der Ausflussgeschwindigkeit des Strahles unabhängig sein muss. Ich habe dies in der folgenden Weise zu beweisen gesucht. Durch Einstellung des Hahnes a liess die Ausströmungsgeschwindigkeit sich beliebig regeln. Die Versuche wurden nun in der Weise angestellt, dass die Absorption α in Manometereinheiten in 15 Sec. gemessen wurde und zugleich die Zeit T, in welcher 15 cm³ Zinkamalgam ausströmte. Jeder Werth von α ist das Mittel von mehreren Beobachtungen. Ich fand dabei

T =	75	75	80	165	180	195	220 sec
α =	13,3	13,3	12,0	5,25	4,8	4,25	4,4
$T\alpha$ =	1000	1000	960	970	860	830	970

Wäre die Absorption von der Ausströmungsgeschwindigkeit unabhängig gewesen, so würde $T\alpha$ constant sein. Das ist zwar nicht der Fall; bei dem unregelmässigen Gang der Versuche muss man aber annehmen, dass störende Kräfte mitgewirkt haben. Es ist selbst möglich, dass der Strahl nicht zusammenhängend war; ich wusste damals nicht, dass er bisweilen unterbrochen sein kann, ohne dass es möglich ist es direct wahrzunehmen (vgl. p. 546).

Ich bemerke noch, dass ich auch Versuche über den Einfluss des Durchmessers des Ausströmungsrohres gemacht habe; die Versuche zeigten zwar, dass die Absorption für engere Röhren grösser wird, wenn dasselbe Amalgamvolumen herausströmt. Uebereinstimmende Resultate zu erhalten war mir jedoch nicht möglich. Die Versuche widersprechen indess nicht der Annahme, dass die Absorption für dasselbe Amalgam und in derselben Atmosphäre nur von der Grösse der Oberfläche abhängig ist.

§ 28. Verschiedene Amalgame.

Es ist im Vorhergehenden von Versuchen mit Zink und Natriumamalgamen die Rede gewesen. Ich habe mehrere andere Amalgame untersucht; die Resultate dieser Versuche waren in den Hauptzügen die folgenden:

1. *Magnesium.* In möglichst gut getrockneter atmosphärischer Luft bieten die Versuche keine Schwierigkeit dar; sobald aber die Luft nur Spuren von Feuchtigkeit enthält, verstopft sich das Ausströmungsrohr. Amalgame mit 1 und mit 0,25 g Mg in 1000 g Hg gaben dieselbe Absorption, ungefähr von derselben Grösse als die des Zinkamalgams. Die Absorption wächst etwas mit der Länge des Strahles.

2. *Cadmium.* Die Absorption durch Cadmiumamalgam (8/1000) in Sauerstoff war etwas kleiner als die von Zinkamalgam, das Verhältniss liegt zwischen 0,9 und 0,8. Die Absorption war wie gewöhnlich von der Länge des Strahles unabhängig.

3. *Blei.* Bleiamalgam (4/1000) gab dieselbe Absorption in atmosphärischer Luft und Sauerstoff; der Strahl war vielleicht nicht immer lang. Bleiamalgam (8/1000) in Sauerstoff gab einen langen Strahl und etwas grössere Absorption. Das Verhältniss zwischen der Absorption durch Blei- und Zinkamalgam ist ungefähr gleich 0,4.

4. *Zinn.* Zinnamalgam (8/1000) gab in Sauerstoff eine von der Länge des Strahles unabhängige Absorption. Sie war ungefähr von derselben Grösse als die des Bleiamalgams.

5. *Thallium.* Thalliumamalgam (2/1000) gab dieselbe Absorption in trockener atmosphärischer Luft und Sauerstoff.

Sie ist etwa viermal kleiner als die Absorption des Zinkamalgams. In feuchter Luft wächst sie mit der Länge des Strahles; in trockener dagegen ist sie davon unabhängig, wenn wir, wie immer, von sehr kurzer Strahlenlänge absehen.

Ordnen wir die Metalle nach der Grösse der Absorption, so erhalten wir also

Na, Mg, Zn, Cd, Pb, Sn, Tl.

Kopenhagen, September 1897.

(Eingegangen 7. September 1897.)

2. *Bemerkung über die Temperaturverhältnisse an den Electroden von Quecksilberbogenlampen;*
von Leo Arons.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über Quecksilberlampen schreibt Hr. Gumlich[1]): „Beim Auftreten des Bogens geräth nun hauptsächlich der eine Pol in starke Wallung“ etc. und bemerkt dazu: „Nach meinen Versuchen ist dies die Kathode, wie auch Arons in seiner ersten Mittheilung angiebt, während er in seiner zweiten Mittheilung diese Eigenschaft der Anode zuschreibt.“

Man hat hierbei zweierlei zu unterscheiden. Das Licht an der Kathode ist flackernd und unruhig; die Entladung geht von einem mehr oder minder kleinen Fleck auf der Kathode aus, der beständig seinen Platz wechselt; die Quecksilberoberfläche selbst ist in dauernder Bewegung. Dieser Beschreibung hatte ich in meiner ersten Mittheilung[2]) wenige Zeilen später die Bemerkung hinzugefügt, dass die Kathode heisser sei als die Anode, und diese Bemerkung bezeichnete ich in der späteren Arbeit[3]) mit Recht als irrig.

Ganz abgesehen davon, dass die thermometrische Bestimmung oberhalb der Anode höhere Temperaturen ergab, als über der Kathode (l. c. p. 83), beobachtet man stets, dass von der Anode das Quecksilber zu der Kathode hinüberdestillirt — nicht an der wallenden Kathode sinkt das Niveau, sondern an der ruhigen und stetig leuchtenden Anode.

Bei der von Hrn. Gumlich getroffenen Anordnung mag übrigens der letztere Umstand nicht so deutlich ins Auge fallen. Einmal spricht er von Verspritzen des Amalgams an der Kathode, was durch die stärkere Concentration bedingt sein kann; dann aber geben wohl beide Electroden durch Ver-

1) Gumlich, Wied. Ann. **61**. p. 404. 1897.
2) L. Arons, Verhandl. phys. Gesellsch. zu Berlin **11**. p. 55. 1892.
3) L. Arons, Wied. Ann. **58**. p. 79. 1896.

dampfung Amalgam an die ausgedehnten kühleren Theile des Apparates ab. Bei der von mir gewählten einfachen Bogenform erhöht die an der Anode mehr verdampfende Quecksilbermenge das Niveau der Kathode; durch die Bogenform ist gleichzeitig erreicht, dass die Niveaus sich in kurzen Intervallen durch Zurückfliessen ausgleichen, sodass ein Umkehren der Stromrichtung oder Steigen der Lampe nicht von Nöthen ist.

(Eingegangen 18. August 1897.)

3. *Absorption electrischer Wellen in Electrolyten;*
von A. Eichenwald.

(Aus der Strassburger Dissertation.)

Vor etwa fünf Jahren hat E. Cohn [1]) darauf aufmerksam gemacht, dass es zwischen der Maxwell'schen Theorie und der Beobachtung grundsätzliche Uebereinstimmung nur in Bezug auf Isolatoren gebe; es fehle aber eine Bestätigung der Theorie für die Leiter. Es müsse als eine offene Frage angesehen werden, ob irgend welche Erscheinungen, in denen *sämmtliche* Glieder der Maxwell'schen Grundgleichung

$$\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{V^2}{\mu\varepsilon}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}$$

zur Geltung kommen würden, thatsächlich in Uebereinstimmung mit dieser Gleichung verliefen. Diese Frage kann nur auf dem Gebiete der Ausbreitung der electrischen Kraft in Leitern entschieden werden.

Auf diesem Gebiete haben die letzten Jahre eine grosse Anzahl experimenteller Untersuchungen gebracht, bei welchen es sich meistens um dielectrische Eigenschaften (ε) der Leiter handelte und die Versuchsanordnung so gewählt wurde, dass der Einfluss des Leitungsvermögens (σ) möglichst zurücktrat. Bei Beantwortung unserer Frage aber muss gerade diese letztere Grösse eine wesentliche Rolle spielen. Es kommt hier in erster Linie die Absorption der electrischen Wellen in Betracht.

Einige experimentelle Untersuchungen der Absorption liegen schon vor. So hat J. J. Thomson [2]) die Schirmwirkung beobachtet, welche dünne Schichten von Electrolyten ausübten, wenn sie zwischen einen kreisförmigen Vibrator und ebensolchen Resonator eingeschoben wurden. Die Dicken dieser Schichten, welche nöthig waren, um den Resonatorfunken eben auszulöschen, sollte nach der von J. J. Thomson entwickelten

---

1) E. Cohn, Wien. Ann. **45.** p. 61. 1892.
2) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **45.** p. 288. 1889.

Theorie dem specifischen Widerstande des betreffenden Electrolyten proportional sein. Wenn auch diese Proportionalität sich durch die Versuche von J. J. Thomson in erster Annäherung ergab, so müssen sie doch nur als erste qualitative Versuche angesehen werden, weil vor allem der Vibrator keine ebenen Wellen aussendet, welche die Theorie voraussetzt.

Einen Schritt weiter in dieser Beziehung hat G. Udny Yule[1]) gethan, indem er das Lecher'sche Drahtsystem zur Fortleitung ebener Wellen und das Bjerknes'sche Electrometer als Messinstrument benutzte. Das Absorptionsgefäss, durch welches die Drähte hindurchgingen, war zwischen dem Erreger und dem Electrometer aufgestellt. Es zeigte sich aber sofort, dass die mehrfachen Reflexionen an beiden Enden der Drahtleitung und an den beiden Grenzen des Electrolyten zu Interferenzerscheinungen Anlass gaben, und, obgleich G. U. Yule die Rechnung für seine Versuche völlig durchgeführt hat, so gesteht er doch selbst, dass die Erscheinung noch zu complicirt sei, um wirkliche Messungen der Absorption möglich zu machen. Im allgemeinen ist aber der Verlauf der Interferenzcurven derselbe, wie ihn die Theorie fordert.

In der neuesten Zeit hat P. Drude[2]) gelegentlich seiner Messungen des Brechungsexponenten der electrischen Wellen für verschiedene Flüssigkeiten auch auf deren Absorptionscoefficienten zu schliessen versucht, indem er die Zahl der Knoten und Bäuche bestimmte, welche er beim Verschieben einer Lecher'schen Brücke in der Flüssigkeit zu beobachten im Stande war. Als Indicator diente eine zwischen dem Erreger und dem Absorptionsgefäss aufgestellte Zehnder'sche Röhre, welche mit einem auf den Erreger abgestimmten Resonator verbunden war. Kam die Brücke in der Flüssigkeit auf einen Knoten oder Bauch zu stehen, so leuchtete die Röhre stärker oder schwächer. Auch bei dieser Anordnung ist die Theorie für die Berechnung des Absorptionscoefficienten der G. U. Yule'schen ähnlich, und es ist schwer zu übersehen, mit welchem Grade von Genauigkeit aus diesen Beobachtungen

---

1) G. U. Yule, Proc. Roy. Soc. **54.** p. 96. 1893; Wied. Ann. **50.** p. 742. 1893; Phil. Mag. **36.** p. 531. 1893; **39.** p. 309. 1895.

2) P. Drude, Abhandl. d. k. sächs. Gesellsch. **23.** Nr. II. p. 151. 1896; Wied. Ann. **60.** p. 43. 1897.

auf die Werthe der Absorptionscoefficienten geschlossen werden kann. Dabei muss auch die Empfindlichkeit der Zehnder'schen Röhre ziemlich genau bekannt sein, d. h. man muss wissen, wieviel Procente Aenderung der Maximalamplitude der electrischen Kraft man noch mit Hülfe der Röhre unterscheiden kann. Was aber die von Maxwell abgeleitete Beziehung zwischen Absorption und Leitfähigkeit anbetrifft, so scheint sie für Lösungen von Salzen in Wasser auch nach diesen Versuchen den Thatsachen zu entsprechen.

Man könnte noch andere, in theoretischer Hinsicht einfachere, Wege einschlagen und aus der Wellenlänge in der Flüssigkeit, oder aus der Phasenverschiebung bei der Reflexion an deren Oberfläche auf den Absorptionscoefficienten schliessen, aber alle diese Methoden erwiesen sich in der Praxis als zu unsicher und lassen eine directe Methode wünschen.

Solche *directe* Messung wurde zuerst von E. Cohn vorgeschlagen und von P. Zeeman[1]) ausgeführt. Die Anordnung war kurz die folgende: am Ende einer sehr langen Lecher'schen Leitung wurde ein grosser mit einem Electrolyten gefüllter Thontrog aufgestellt, durch welchen die Drähte horizontal hindurchgingen. Die Länge des Troges und das Absorptionsvermögen des Electrolyten war so gewählt, dass die Welle nicht mehr in merklichem Betrage von der hinteren Wand reflectirt wurde. Verschiebt man längs der Drähte in diesem Troge zwei mit dem Paalzow-Rubens'schen Bolometer verbundene „Leydener Flaschen", so kann man die Energie in verschiedenen Abständen von der Vorderwand des Troges messen und so die Absorption verfolgen. Die Messungen von P. Zeeman sind für Wellenlängen von 11,8 und 6,6 m und für die Leitfähigkeiten (bezogen auf Hg) von $3480 \,.\, 10^{-10}$ bis $40000 \,.\, 10^{-10}$ ausgeführt. Es ergab sich zunächst, dass alle von ihm erhaltenen Curven sich sehr nahe an eine exponentielle von der Form e^{-2pz} anschmiegen, wo z den Abstand von der Vorderwand und p eine Constante bedeuten. Man kann also nach dieser Methode den Absorptionscoefficienten p

---

1) P. Zeeman, Versl. d. Afd. natuurk.. d. Kon. Akad.te Amsterdam, October November 1895; Communications from thre Lab. of Leyden, Nr. 22 und namentlich Kon. Akad. vor wetenschapen, Amsterdam, Sept. 1896.

direct bestimmen. Ferner hat P. Zeeman gezeigt, dass verschiedene wässerige Lösungen, deren Leitfähigkeiten gleich sind, auch gleiche Absorptionscoefficienten besitzen. Soweit besteht Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie. Sie besteht aber *nicht* bezüglich der *absoluten* Werthe. Vergleicht man die von P. Zeeman experimentell bestimmten Absorptionscoefficienten mit denjenigen Werthen, welche sich nach der Maxwell'schen Theorie aus der Dielectricitätsconstante und Leitfähigkeit des betreffenden Electrolyten berechnen lassen, so findet man, sogar bei der freiesten Verfügung über den Werth der Dielectricitätsconstante, die beobachteten Absorptionscoefficienten um 20—40 Proc. zu gross, was durch zufällige Fehler nicht erklärt werden kann.

Wie man sieht, haben die bis jetzt angestellten Versuche eine eindeutige Antwort auf die oben gestellte Frage noch nicht gegeben. Deshalb hat Hr. Prof. Cohn mir vorgeschlagen, die Messungen von P. Zeeman zu wiederholen und auf kleinere Wellenlängen auszudehnen.

Die von mir erwählte Methode ist im Princip der Zeeman'schen durchaus ähnlich; als Resultat aber ergab sich im Gegensatze zu P. Zeeman eine so vollkommene Uebereinstimmung mit der Maxwell'schen Theorie, wie es bei diesen Versuchen nur erwartet werden konnte.

Versuchsanordnung.

Vor allem wurde besondere Sorgfalt angewendet, um die Wellen möglichst rein zu bekommen; dazu ist es nothwendig, die Rückwirkung des Lecher'schen Systems auf den Primärleiter, welche von J. v. Geitler[1]) experimentell und von M. Wien[2]) theoretisch studirt wurde, auf ein Minimum zu reduciren. Wie die Rechnungen von M. Wien zeigen, kommt diese Wirkung dadurch zur Geltung, dass das ganze System, Primär- nebst Secundärleiter, im allgemeinen zwei Wellen aussendet, welche desto mehr voneinander verschieden ausfallen, je enger die beiden Leiter „gekoppelt" sind. Im einen Falle nur[3]), nämlich wenn die Dämpfungsdifferenz der beiden Leiter

1) J. v. Geitler, Wiener Ber., Februar, October 1895.
2) Max Wien, Wied. Ann. 61. p. 151. 1897.
3) Max Wien, l. c. p. 168.

gross, die Koppelung aber verhältnissmässig klein ist, erhält man zwei Wellen von *derselben* Länge aber verschiedener Dämpfung. Die zeitliche Dämpfung der Schwingungen bleibt nun infolge Veränderung der Funkenstrecke während einer ganzen Versuchsreihe nicht constant, und obgleich sie keinen grossen Einfluss auf den Absorptionscoefficienten ausübt, so ist es doch wünschenswerth, sie möglichst klein zu wählen. Andererseits darf die Koppelung nicht sehr klein sein, weil sonst die Wellen an Intensität verlieren. Die günstigsten Verhältnisse der Dämpfungen und der Koppelung erhält man desshalb nur durch Ausprobiren.

Ich benutzte zwei Erreger, welche Wellen von 5,5 und 1 m gaben. Der grössere (Fig. 1) bestand aus einem Messingdraht von 1,5 m Länge und 6 mm Durchmesser, dessen Enden mit zwei Messingscheiben von 10 cm Durchmesser und $1^1/_2$ mm Dicke versehen waren. Der Draht war zu einem Viereck von 50×30 cm so gebogen, dass die Scheiben sich in einem Abstande von 12 cm gegenüberstanden, und enthielt in seiner Mitte zwei Kugeln von 8 mm Durchmesser, die die Funkenstrecke bildeten. Die Secundärleitung bestand lediglich aus zwei 1,2 mm dicken Kupferdrähten, deren umgebogene Enden zwischen den Scheiben des Erregers sich befanden. Jeder Draht war von der nächsten Platte 5 cm entfernt. Der gegenseitige Abstand der Drähte war 2 cm. Das Anbringen von Scheiben auch an die Secundärleitung, sogar wenn sie nur 3 cm im Durchmesser hatten, hatte immer zur Folge, dass ich zwei verschiedene Wellen beobachten konnte.

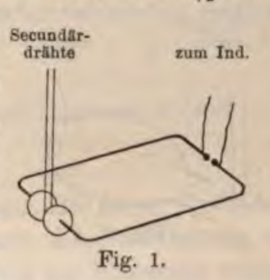


Fig. 1.

Der kleinere Erreger (Fig. 2), auch aus Messingdraht, war 30 cm lang und 3 mm dick und bildete einen Kreis von ca. 10 cm Durchmesser. Er hatte keine Capacitäten an den Enden und keine Kugeln an der Funkenstrecke; zur Herstellung der letzteren waren die Drähte ein wenig abgerundet. Die Secundärdrähte, 0,9 mm dick, waren von den Enden des Primärleiters um 1 cm entfernt.

Beide Erreger wurden auf Glasstäbchen fest mit Siegellack angekittet; der grössere ward noch mit einem Holzgestell

versehen, um ihn bequem handhaben zu können. Die Funkenstrecken waren nicht regulirbar, sondern fest auf eine passende Grösse eingestellt; sie konnten aber verändert werden, nachdem man den Siegellack durch Erwärmen ein wenig weich gemacht hatte. Da beide Erreger in ein Petroleumbad eingetaucht waren, so kam es auf sehr genaue Einstellung der Funkenstrecke nicht an. Ich fand es auch nicht nöthig, die Kugeln bei dem grösseren Erreger zu putzen. Bei dem kleineren bildeten sich nach einigem Gebrauche an den Drahtenden glatte concave Flächen, wodurch aber die Wirksamkeit des Funkens nicht herabgesetzt wurde.

Die Zuleitungsdrähte vom Inductorium waren direct an den Erregerdraht nahe an der Funkenstrecke angelöthet. Das Einschalten von Funkenstrecken in diese Drähte verursachte immer eine Inconstans der Wirkungen.

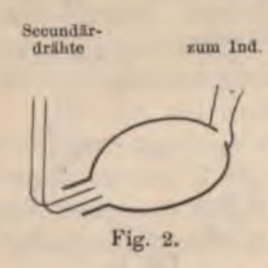


Fig. 2.

Für beide Erreger benutzte ich dasselbe Inductorium von 8 cm Schlagweite (Keiser und Schmidt Nr. 7), welches mit sechs Accumulatoren gespeist wurde. Ein kleineres Inductorium gab achtmal stärkere, aber sehr inconstante Schwingungen. Für das regelmässige Functioniren des Deprez'schen Unterbrechers ist es nothwendig, ihn so einzustellen, dass er fast keine Funken giebt.

Waren alle die oben genannten Bedingungen erfüllt, so habe ich tagelang bei unveränderter Wirkung der Funkenstrecke beobachten können.

Zur Ausmessung der Wellenlänge habe ich im Anfange die Bjerknes'sche Methode benutzt, welche kurz im Folgenden besteht. Am Ende einer ca. 100 m langen Lecher'schen Drahtleitung ist eine Brücke aufgelegt. Durch Reflexion an dieser Brücke bildet sich eine stehende Welle, und wenn man nach Bjerknes[1]) die electrische Energie in verschiedenen Abständen von der Brücke mit dem Electrometer misst, so erhält man ein Bild von dem zeitlichen Verlauf der Schwingungen. Statt der Electrometerdrähte hat Bjerknes jetzt[2]) vorge-

1) Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 513. 1891.
2) Bjerknes, Bih. til. K. Sv. Vet. Akad. **20.** Afd. 1, Nr. 5. p. 7. 1895.

schlagen, die *Brücke* zu verschieben, was in mehreren Beziehungen vortheilhafter ist. Nach dieser Methode kann man mit grosser Genauigkeit zugleich die Wellenlänge und das logarithmische Decrement der Schwingungen bestimmen. Da das Bolometer zur Messung der electrischen Energie an einer bestimmten Stelle der Drahtleitung sich auch sehr gut eignet, so habe ich dasselbe ebenso wie P. Zeeman[1]) statt des Electrometers zu benutzen versucht. *Das Bolometer zeigte aber dabei so ausgeprägte Resonanzerscheinungen, dass ich bei unveränderter Primär- und Secundärleitung durch blosse Veränderung der Länge der Verbindungsdrähte von den Flaschen bis zum Bolometer Wellenlängen von 4 bis zu 8 m abmessen konnte.*

Ich wählte deshalb eine andere von E. Cohn und P. Zeeman[2]) benutzte Anordnung und liess die zwei Drähte, längs welcher die Wellen sich fortpflanzten, direct im Bolometer münden. Die maximalen Ausschläge des Galvanometers zeigten

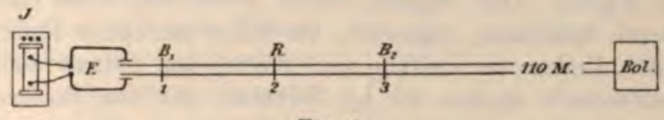


Fig. 3.

dann die Knotenstellung der Brücken an. Bei dieser Methode, wie auch bei der Bjerknes'schen muss die Drahtleitung so lang gemacht werden, dass ein Wellenzug am Bolometer schon abgeklungen ist, ehe ein neuer ankommt. Dazu war die Drahtleitung für die grössere Wellenlänge 110 m, für die kleinere 25 m lang genommen.

Zuerst wurde eine Brücke B_1 nahe am Erreger (Fig. 3) in gleichen Intervallen verschoben und die Resonanzkurve von Bjerknes[3]) mit dem Bolometer aufgenommen; dann wurde B_1 in der Resonanzstellung angelöthet und mit einer zweiten Brücke B_2 wurden die Knoten aufgesucht. Sind diese Knoten in gleichen Abständen, so ist die Welle meistens rein und die Koppelung nicht zu gross. Es können aber auch bei grosser Koppelung und falscher Stellung von B_1 solche Fälle vor-

1) P. Zeeman, Communications from the Lab. of. Leyden, Nr. 22, p. 3.

2) E. Cohn u. P. Zeeman, Kon. Akad. vor wetenschapen, Amsterdam, Sept. 1895; Wied. Ann. **57.** p. 17. 1896.

3) Bjerknes, l. c.; vgl. auch Wied. Ann. **55.** p. 147. 1896.

kommen, wo die Knotenabstände gleich sind: wenn z. B. die zwei Wellen eine Octave bilden. Ob dieser Fall wirklich vorliegt, oder nicht, kann man immer leicht entscheiden, indem man die Brücke B_2 auf den dritten Knoten aufsetzt (Fig. 3) und eine gut ansprechende Geissler'sche Röhre R auf den zweiten. Leuchtet sie nicht, so ist die untere Octave nicht vorhanden. Hat man die Welle genügend geprüft und ihre Länge gemessen, so erhält man in der Bjerknes'schen Resonanzcurve einen Aufschluss über den Mittelwerth des logarithmischen Decrements des Primär- und Secundärleiters. Diese Grösse fand sich bei meiner Anordnung immer kleiner als 0,2.

Nachdem diese erste Operation beendet war, wurde die Secundärleitung in passender Länge abgeschnitten und an ihr Ende ein Gewicht befestigt. Dann liess man die Enden mit dem Gewicht vertical in ein Gefäss voll Wasser eintauchen, bis der Knoten[1] B_2 mit der Wasseroberfläche zusammenfiel. (Vgl. Fig. 5.) Dem Wasser wurde soviel von einer concentrirteren Salzlösung zugesetzt, bis keine merkliche Reflexion an den Enden der Leitung sich zeigte, und sodann die Absorptionscurve ebenso wie bei Zeeman mit den Bolometerflaschen ausgemessen.

Bei diesen Messungen hat die Resonanzerscheinung im Bolometer nur auf seine Empfindlichkeit Einfluss und ist für die Messung unschädlich, weil wir in der Flüssigkeit keine stehende, sondern nur eine durchgehende Welle haben.

Die höheren Leitfähigkeiten des Electrolyten wurden in der gleichen Weise durch Zusetzen einer concentrirteren Lösung und tüchtiges Umrühren hergestellt.

Einige Einzelheiten möchte ich noch beschreiben.

In Anfang meiner Untersuchung habe ich dieselbe Anordnung gehabt, wie P. Zeeman, d. h. einen Thontrog in sehr grossem Abstande von dem Erreger, welchen die Drähte horizontal durchsetzten; ich bekam aber immer eine wellenförmige Absorptionscurve, die auf eine Interferenzerscheinung hindeutete, obgleich die Drahtlänge genügend gross war. Erst nachdem der Trog durch ein anderes Gefäss ersetzt worden

1) Vgl. E. Cohn, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Dec. 1891; Wied. Ann. 45. p. 373. 1892; P. Drude, Anomale electrische Dispersion, Nr. 1. p. 29.

war, und die Drähte nach unten umgebogen, durch die freie Wasseroberfläche vertical verlaufen konnten, wurden die Curven genau exponentiell. *Die Wand des Thontroges war bei mir $2^1/_2$ cm dick und wirkte also wie ein dünnes Blättchen von merklich anderer Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen als Wasser und Luft.*

Bei den eigentlichen Messungen gebrauchte ich ein innen verzinntes cylindrisches Gefäss aus Kupferblech von 80 cm Höhe und 35 cm Durchmesser. Dadurch, dass der Abstand der Wasseroberfläche von der Brücke B_1 nur die Länge einer halben Welle betrug, wurde die Energie der in die Flüssigkeit hineindringenden Wellen erhöht. Eine genauere Einstellung der Wasseroberfläche konnte leicht durch Zu- oder Abgiessen des Wassers geschehen, wobei auch die Phasenverschiebung bei der Reflexion berücksichtigt werden konnte.

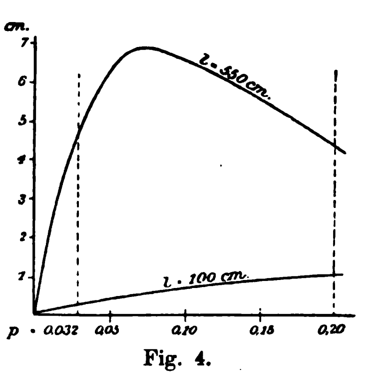


Fig. 4.

Die Aenderung der Phasenverschiebung bei verschiedenem Absorptionsvermögen brauchte ich dabei nicht zu berücksichtigen, weil diese Aenderung bei den von mir beobachteten Absorptionscoefficienten sehr klein war. Die zwei Curven (Fig. 4) stellen die Abhängigkeit der Gangverzögerung $\varphi / 2\pi \, . \, l_0$ von dem Absorptionscoefficienten p dar. Dabei ist l_0 die Wellenlänge in Luft und

$$\operatorname{tg} \varphi = - \frac{2\left(\frac{l_0 p}{2\pi}\right)}{1 - \varepsilon - 2\left(\frac{l_0 p}{2\pi}\right)^2},$$

wo die Dielectricitätsconstante der Lösung $\varepsilon = 81$ angenommen wurde. Bei $l_0 = 5{,}5$ m ist, wie man aus der Curve sieht, für die von mir beobachteten p zwischen 0,03 und 0,2 die grösste Aenderung 2,5 cm; bei $l_0 = 1$ m nur 7 mm. Ich habe mich übrigens auch durch directe Versuche überzeugt, dass eine genauere Einstellung nicht nöthig ist, da eine Verschiebung der Wasseroberfläche um mehrere Centimeter keine wesentliche

Aenderung von dem beobachteten Werthe des Absorptionscoefficienten herbeiführt.

Die Fig. 5 stellt die ganze Anordnung für den grossen Erreger dar. E ist der Erreger im Petroleumbad A; $a\,b\,c\,d$ die Secundärleitung auf zwei Holzgestellen bei b und c; B_1 die erste Brücke (vgl. Fig. 3), C das Gefäss mit dem Electrolyten, in welchem die Flaschen ff verschoben werden. $e\,e$ ist ein in $^1/_2$ cm getheiltes Messingrohr, welches in der Fassung g mit Reibung verschoben und in die gewünschte Höhe eingestellt werden kann. Die Flaschen ff bestehen aus zwei hakenförmig gebogenen Glasstäbchen, längs welcher zwei 0,25 mm dicke Drähte mit Siegellack aufgekittet sind. Die Stäbchen sind

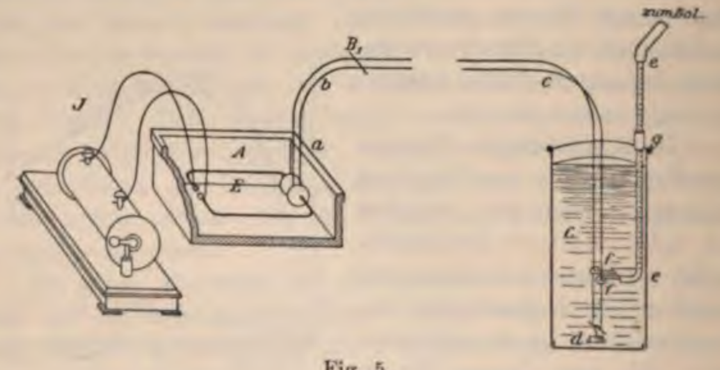


Fig. 5.

nach oben gebogen, damit die Drähte durch einen Siegellackverschluss in das Messingrohr $e\,e$ hineingeführt werden, wo sie isolirt bis nach oben verlaufen. Beim Verschieben des Messingrohrs gleiten die Flaschen an den Drähten $c\,d$ entlang, welche so angebracht sind, dass sie durch das Gewicht d gerade an die Haken angelehnt werden. Ich habe diese Form der Flaschen gewählt, weil man sie sehr leicht herausnehmen und an beliebiger Stelle der Drahtleitung wieder unverändert anbringen kann.

Das Bolometer von A. Paalzow und H. Rubens war mit Eisendrähten von 0,025 mm versehen und durch zwei Daniells mit passendem Zusatzwiderstand gespeist. Bei der Wellenlängemessung war der Hülfsstrom ca. 0,001 Amp.; bei

Absorptionsmessungen betrug er 0,1 Amp.; das Bolometer wurde zwei Stunden nach dem Schliessen des Stromes ruhig. Bei dieser letzten Stromstärke gab ein constanter Strom von 0,001 Amp. im Bolometerzweig ca. 200 Sec. Galvanometerausschlag. Das Galvanometer war von Du Bois und Rubens mit leichtem Magnetsystem und wurde meistens bei einer Empfindlichkeit $5 . 10^{-10}$ (Scalenabstand 2,3 m) gebraucht.[1])

Bei Arbeiten mit so empfindlichen Instrumenten ist besonders darauf zu achten, dass die electrischen Schwingungen *nur durch die Flaschen* in das Bolometer gelangen, weil man sonst sehr störende Ausschläge des Galvanometers bekommen kann. *Deshalb fand ich für nöthig, nicht nur das Bolometer, sondern auch alle zu den Flaschen, den Elementen und zum Galvanometer führenden Drähte mit metallischen Hüllen (Messingröhren und Stanniolblättern) zu umgeben.* Das Bolometer selbst und die zwei Daniells standen in zwei zugedeckten Zinkkästen, das Galvanometer in einem Cylinder aus Zink, in welchem nur eine Oeffnung für die Ablesung gemacht war. Wenn irgend ein Draht zufällig von seinem Schutzmantel entblösst war, oder das Stanniol nicht gut an ein Messingrohr anlag, bekam man sofort erhebliche Ausschläge im Galvanometer, welche je nach der Anordnung auch negativ ausfielen, d. h. von der Erwärmung des anderen Bolometerzweiges herrührten.

Um sich zu überzeugen, dass die ganze Aufstellung genügend geschützt ist, hat man nur nöthig, auch noch die Flaschen zu schützen. Dann darf beim Einsetzen der Funkenstrecke des Erregers kein Ausschlag erfolgen. Es genügt auch,

---

1) Das Aufstellen dieses Instrumentes hat an sich keine Schwierigkeiten, aber bei der Astasirung ist es sehr schwer, den Magneten mit freier Hand so zu verschieben, dass die Nadel nicht aus der Scala wegwandert. Ich habe deshalb bei meinem Galvanometer an derselben Stange, wo die Magnete sich befinden, 2 Messinghülsen *a b* (Fig. 6), die durch eine Schraube *c c* verbunden sind, angebracht. Klemmt man die Hülse *a* mit der Schraube *d* an der Stange fest, so wird durch das Herausschrauben von *c* die Hülse *b* und somit der Magnet langsam niedergeschoben. Diese einfache Vorrichtung gestattet, in wenigen Minuten die gewünschte Astasirung zu [...]hen.



Fig. 6.

die Flaschen tief in das Gefäss einzutauchen und sie von den Drähten weg (ca. 15 cm) zu der Gefässwand hin zu entfernen; das Galvanometer bleibt dann auf dem Nullpunkt, während es bei richtiger Stellung der Flaschen an den Drähten auf der Wasseroberfläche bis 200 Sec. Ausschläge giebt.

Durch diese Anordnung ist es mir immer gelungen, einen verschwindenden Ausschlag am Ende der Absorptionscurve zu bekommen, mochte der Erreger mit blankgeputzten Kugeln versehen sein oder nicht.[1])

Zur Theorie.

Für die Ausbreitung ebener Wellen in einem leitenden Medium gilt nach Maxwell die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 X}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{V^2}{\varepsilon\mu}\frac{\partial^2 X}{\partial z^2}, \tag{1}$$

wo $V = 3 \, . \, 10^{10}$ cm/sec ist,

σ die Leitfähigkeit in absolutem electrischen C. G. S.-Maass,

ε die Dielectricitätsconstante,

μ die magnetische Permeabilität,

X einen electrischen (oder magnetischen). zu z senkrechten Vector bedeutet.

Die Prüfung dieser Gleichung an der Erfahrung ist, in allgemeinster Fassung, die vorliegende Aufgabe.

σ, ε und μ sind in Maxwell's Theorie *Constanten* des Mediums, und zwar die *einzigen* electromagnetischen Constanten desselben. σ und μ können ferner allgemein nach bekannten Methoden aus stationären Zuständen bestimmt werden; die so bestimmten Werthe also sind in (1) einzusetzen. ε kann für Isolatoren aus statischen Zuständen bestimmt werden — für Leiter aber ist nur eine Bestimmung aus veränderlichen Zuständen möglich. Es bedarf um so schnellerer Veränderungen, je kleiner die „Relaxationszeit" $\varepsilon/4\pi\sigma$ des Leiters ist; diese darf nicht klein sein gegenüber den Zeiten, deren Ausmessung in die Methode eingeht[2]) — im Fall periodischer Veränderungen also nicht klein gegenüber der Schwingungsdauer.

1) Vgl. P. Zeeman, Com. Lab. Ph. Univ. Leyden. Nr. 2. p. 11, 1895.

2) E. Cohn u. L. Arons, Wied. Ann. **28**. p. 454 ff. 1886; **33**. p. 24 ff. E. Cohn, Wied. Ann. 38. p. 43 u. 51 f. 1889.

Ein Integral von (1) ist

$$X = A \,.\, e^{-pz} \,.\, e^{-k(nt - mz)} \sin(nt - mz), \tag{2}$$

wo A, k, n, p, m positive Constanten bedeuten sollen, von denen A, k und n willkürlich vorgeschrieben, p und m aber gemäss der Gleichung (1) bestimmt sind.

Der Ausdruck (2) stellt eine gedämpfte Schwingung von der Periode $2\pi/n$ und dem logarithmischen Decrement $2\pi k$ dar, welche unter Abnahme ihrer Amplitude wellenförmig nach $+z$ fortschreitet. Die Wellenlänge in dem betrachteten Leiter ist $2\pi/m$, und die Amplitude sinkt nach Durchlaufen eines Centimeters im Verhältniss $1 : e^p$.

Schwingungen dieser Art gelangten zur Beobachtung; es war aber stets das logarithmische Decrement so klein (< 0.2, also $k < 0,03$), dass der Einfluss der Dämpfung, wie die vollständige Rechnung lehrt, unmerklich war. Setzen wir demnach sofort $k = 0$, so folgt durch Einsetzen des Ausdruckes (2) in (1):

$$2m^2 = \sqrt{\left(\frac{n^2 \varepsilon \mu}{V^2}\right)^2 + \left(\frac{n\, 4\pi\sigma\mu}{V^2}\right)^2} + \frac{n^2 \varepsilon \mu}{V^2}, \tag{3}$$

$$2p^2 = \sqrt{\left(\frac{n^2 \varepsilon \mu}{V^2}\right)^2 + \left(\frac{n\, 4\pi\sigma\mu}{V^2}\right)^2} - \frac{n^2 \varepsilon \mu}{V^2}. \tag{4}$$

Der Charakter dieser Functionen ist wesentlich durch den Zahlwerth von

$$q = \frac{4\pi\sigma}{n\varepsilon},$$

bestimmt. Dabei ist $2\pi q$ das Verhältniss der Schwingungsdauer $2\pi/n$ zur Relaxationszeit $\varepsilon/4\pi\sigma$:

a) ist q eine kleine Zahl, so wird in erster Näherung

$$m = \frac{n\sqrt{\varepsilon\mu}}{V}, \tag{3a}$$

$$p = \frac{2\pi\sigma\sqrt{\mu}}{V\sqrt{\varepsilon}}; \tag{4a}$$

b) ist q eine grosse Zahl, so wird in erster Näherung

$$m = p = \frac{\sqrt{n \,.\, 2\pi\sigma \,.\, \mu}}{V}. \tag{3b), (4b}$$

Im Falle a) ist die Wellenlänge nahezu unabhängig von σ; im Falle b) sind Wellenlängen und Absorptionscoefficient nahezu unabhängig von ε.

Es ist weiter im Falle a) $p/m = q/2$; im Falle b) $p/m = 1$, d. h. nur im ersten Grenzfall erstreckt sich die Schwingung mit wenig verminderter Amplitude über mehrere Wellenlängen.

Hieraus folgt: wenn aus den Beobachtungen ein Rückschluss auf den Werth von ε gemacht werden soll, so darf man sich dem Grenzfall b) nicht nähern; wenn weiter die Wellenlänge das Messungsobject ist, und demgemäss die Beobachtungen auf eine Interferenzmethode gegründet werden, so muss man in der Nähe des Grenzfalles a) bleiben. Diese Bedingung ist bei der überwiegenden Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen auf unserem Gebiet eingehalten.

Die hier vorliegenden bolometrischen Messungen gehen direct auf das Zeitintegral

$$\int\limits_{\frac{m z}{n}}^{\infty} X^2 \, d t = B \, . \, e^{-2 p z};$$

sie bestimmen also in erster Linie p. Mit den so gemessenen Werthen der p sind die aus Gleichung (4) berechneten zu vergleichen. In (4) sind $V = 3 \, . \, 10^{10}$ cm/sec, $\mu = 1$, n und σ bekannte, bez. durch unabhängige Methoden bestimmbare Grössen. ε hingegen ist nach dem oben Gesagten eine Constante, die für jede einzelne der untersuchten Lösungen erst durch Methoden, welche der unserigen verwandt sind, gewonnen werden kann. Aus den bisher vorliegenden Messungen folgt, dass die Dielectricitätsconstante des Wassers durch geringe Salzbeimengungen nur sehr wenig verändert wird. Wir setzen demgemäss allgemein den Werth für reines Wasser ein; er ist für die benutzten Temperaturen gleich 81.

Die Versuche.

Für die Wellen von 5,5 m wurde die Absorption in Kochsalz- und Schwefelsäurelösungen untersucht, für 1 m Wellenlänge nur in Kochsalzlösungen. Jede Absorptionscurve enthielt Beobachtungen an mindestens 10 Stellen und wurde zwei bis viermal aufgenommen. Die Leitfähigkeit des Electrolyten

wurde vor und nach jeder Versuchsreihe nach der Kohlrausch'schen Methode bestimmt. Die beiden Werthe unterschieden sich fast gar nicht voneinander, weil eine Versuchsreihe nur ca. 15 Minuten dauerte. Nach der Beendigung der Absorptionsbestimmungen wurde die Wellenlänge nochmals wie früher gemessen. Im Verlauf der ganzen Untersuchung änderte sich die grössere Welle von 5,45 bis 5,55 cm, die kleinere von 98 bis 103 cm.

In den folgenden Tabellen sind die beobachteten p den berechneten gegenübergestellt. Die „Wellenlängen" der Ueberschriften sind die *in Luft* gemessenen $l_0 = (2\pi/n)V$; die Grössen K bezeichnen auf Hg bezogene Leitfähigkeiten, sodass $\sigma = 1{,}063 \,.\, 10^{-5} \,.\, 9 \,.\, 10^{20} \,.\, K$.

Wellenlänge 5,5 m. NaCl-Lösungen.

10^{10} =	1490	3628	3948	5530	7810	9242	11051	11437	19562
beob. =	0,0307	0,0672	0,0726	0,0920	0,1136	0,1265	0,1459	0,1475	0,2084
ber. =	0,0315	0,0675	0,0720	0,0914	0,1156	0,1285	0,1434	0,1460	0,1995
iff. °/₀ =	−2,7	−0,5	+0,9	+0,7	−1,9	−1,5	+1,8	+1,0	+4,5

Wellenlänge 5,5 m. H_2SO_4-Lösungen.

$K\,10^{10}$ =	1583	3345	5643	7140	9455
p beob. =	0,0336	0,0660	0,0921	0,1135	0,1349
p ber. =	0,0335	0,0634	0,0931	0,1091	0,1304
Diff. % =	+0,3	+4,1	−1,1	+4,4	+3,5

Wellenlänge 1 m. NaCl-Lösungen.

$K\,10^{10}$ =	1508	2308	2889	3451	4023
p beob. =	0,0334	0,0532	0,0670	0,0787	0,0930
p ber. =	0,0335	0,0512	0,0638	0,0761	0,0885
Diff. % =	−0,3	+4,0	+5,0	+3,4	+5,0

Im allgemeinen stimmen die beobachteten und berechneten Werthe gut überein; die Abweichungen sind um so grösser, je kleiner die Ausschläge im Galvanometer, also je ungenauer procentisch die Ablesungen waren. Wenn man umgekehrt aus den theoretischen Werthen von p die Absorptionscurve berechnet, so sind die Abweichungen von den direct beobachteten Zahlen stets klein.

Ich führe einige Beispiele aus meinen Beobachtungen in der Tabelle auf folgender Seite an.

Abstand in cm z	$l_0 = 550$ cm; $K = 5643 . 10^{-10}$ daraus $p = 0,0931$.			$l_0 = 100$ cm; $K = 4023 . 10^{-10}$ daraus $p = 0,0885$.		
	Ausschlag im Galv.		Diff.	Ausschlag im Galv.		Diff.
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet	
0	112,0	112,0	0,0	25,6	25,6	0,0
1	94,0	93,0	+1,0	20,6	21,4	−0,8
2	76,5	77,1	−0,6	17,8	18,0	−0,2
3	65,0	64,0	+1,0	15,3	15,2	+0,1
4	53,5	53,1	+0,4	11,5	12,6	−1,1
5	45,0	44,1	+0,9	9,3	10,5	−0,8
6	37,5	36,6	+0,9	8,2	8,8	−0,6
7	30,5	30,4	+0,1	7,0	7,4	−0,4
8	25,5	25,2	+0,3	6,1	6,2	−0,1
9	21,5	20,9	+0,6	4,6	5,0	−0,4

Die Beobachtungen beziehen sich auf zwei Werthe von n, die im Verhältniss 1 : 5,5 stehen; ferner durchläuft die charakteristische Grösse q (vgl. p. 583) das Intervall 0,12 bis 8,7. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung beweist also zunächst:

I. *dass die Form der Function* $p = f(n, \varepsilon, \sigma)$ *durch* (4) *richtig dargestellt ist.*

Dass der Zahlwerth $\varepsilon = 81$ richtig ist, kann nur für die schwächeren Concentrationen geschlossen werden, und auch für diese nur mit sehr geringer Genauigkeit. Mit steigender Concentration sinkt der Einfluss der Constante ε mehr und mehr, bis sie schliesslich im Werth von p nur noch als Correctionsgrösse auftritt.[1]) In dieser Richtung konnte eine *Erweiterung* unserer Kenntnisse durch die vorliegende Untersuchung nicht herbeigeführt werden.

Für alle Concentrationen und Wellenlängen aber folgt

II. *dass der aus stationären Zuständen bestimmte Werth der Leitfähigkeit auch für diese schnell veränderlichen Zustände in Gültigkeit bleibt.*

---

1) Zum Beispiel aus der Beobachtungsreihe: $l_0 = 550$ cm, $K = 19562 . 10^{-10}$, für welche q am grössten ist, würde ein nur um ± 6 Proc. veränderter Werth von p hervorgehen, wenn man dem ε anstatt 81 den Werth 0 oder 162 geben wollte.

Das Resultat also ist, *dass für die untersuchten Leiter und bis zu den benutzten Schwingungszahlen die Maxwell'schen Gleichungen den Erscheinungen gerecht werden.*

Zum Schluss benutze ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, den Hrn. Prof. Dr. Braun und Prof. Dr. Cohn für die Anregung und Unterstützung bei meinen Arbeiten auf das Wärmste zu danken.

Strassburg i. E., im Juli 1897.

(Eingegangen 24 September 1897.)

4. *Ueber die Deflexion der Kathodenstrahlen; von W. Kaufmann und E. Aschkinass.*

1. In einer früheren Abhandlung hat der eine von uns gezeigt[1]), dass die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen lediglich vom Entladungspotential abhängt. Dieses experimentell gefundene Ergebniss liess sich nur dann in Uebereinstimmung bringen mit theoretischen Schlussfolgerungen aus der zuerst von Crookes[2]) aufgestellten Emissionshypothese, wenn man der in den Gleichungen auftretenden Grösse ε/m (ε = Ladung, m = Masse eines abgeschleuderten Theilchens) den von sämmtlichen Versuchsbedingungen unabhängigen Werth 10^7 (electromagnetische Einheiten pro Gramm) beilegte. Da man sich über die Natur derartiger Theilchen, die weder mit den aus der Electrolyse bekannten Ionen, noch mit den Molecülen[3]) der kinetischen Gastheorie identisch sein können, nicht ohne Hinzuziehung neuer Hypothesen eine klare Vorstellung bilden kann, so wurden die damals gewonnenen Versuchsergebnisse nicht für geeignet angesehen als Beweis für oder gegen die genannte Hypothese zu dienen. Es lag deshalb nahe, noch an einer anderen quantitativ messbaren Eigenschaft der Kathodenstrahlen die obige Theorie zu prüfen. Als eine solche bot sich die von Hrn. Goldstein[4]) entdeckte und eingehend untersuchte Deflexion, d. h. die Ablenkung der Kathodenstrahlen beim Vorbeigang an einer zweiten Kathode.

Nach der Emissionshypothese müsste sich diese Erscheinung als eine rein electrostatische Abstossung deuten lassen, welche die negativ geladenen Theilchen in dem von der deflectirenden Kathode erzeugten Felde erleiden. Man könnte nun meinen, dass, wenn diese Theorie zutreffend wäre, eine solche electrostatische Ablenkung auch dann eintreten müsste, wenn

1) W. Kaufmann, Wied. Ann. 61. p. 544. 1897.

2) Crookes, Phil. Trans. 1. p. 135. 1879.

3) Crookes (l. c.) identificirte die Theilchen mit den Gasmolecülen.

4) E. Goldstein, Ueber eine neue Form electrischer Abstossung. Berlin 1889; Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1876.

man die Kathodenstrahlen das Kraftfeld eines Condensators durchlaufen liesse. Ein solcher Versuch ist thatsächlich von H. Hertz[1]) ausgeführt worden. Der negative Erfolg desselben erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass ein verdünntes Gas, namentlich wenn es von electrischen Ladungen durchsetzt wird, als ein relativ guter Leiter anzusehen ist, und deshalb jedes in diesem Medium erzeugte Potentialgefälle in kurzer Zeit verschwinden muss. Befinden sich daher die Condensatorplatten ausserhalb der Entladungsröhre, so besteht der Effect allein in einer Ladung der Rohrwände; befinden sie sich im Innern, so entsteht ein starkes Gefälle nur in nächster Umgebung der Kathode, wie von den Hrrn. Hittorf[2]) und Warburg[3]) und neuerdings von Hrn. Graham[4]) gezeigt worden ist.[5]) Daraus folgt, dass die Versuche von Hertz der Deutung der Deflexionserscheinung als einer electrostatischen Ablenkung nicht im Wege stehen.[6])

2. Stellen wir uns nun auf den Boden der Emissionshypothese, so ergiebt sich für die Energie eines abgeschleuderten Theilchens von der Masse m und der Ladung ε, das sich in Richtung der X-Axe bewegen mag, in grösserer Entfernung von der Kathode der Ausdruck

$$\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \varepsilon V_0, \tag{1}$$

wobei V_0 das Entladungspotential bedeutet.

Das Theilchen gelange nun in ein electrisches Feld,

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 782. 1883.

2) W. Hittorf, Wied. Ann. **20.** p. 705. 1883.

3) E. Warburg, Wied. Ann. **31.** p. 545. 1887.

4) W. P. Graham, Inaug.-Diss. Berlin 1897.

5) Aus der sich ergebenden oberen Grenze für die electrostatische Ablenkbarkeit, sowie der grossen magnetischen Ablenkbarkeit ergiebt sich nach Hertz eine Geschwindigkeit von über 10^{10} cm/sec.; aus der Unwahrscheinlichkeit (?) dieses Werthes schliesst Hertz, dass die Emissionshypothese unhaltbar sei.

6) Uebrigens hat nach Abschluss unserer Untersuchung Hr. J. J. Thomson (Phil. Mag. **44.** p. 293. 1897) eine Arbeit veröffentlicht, in der gezeigt wird, dass unter Umständen der Hertz'sche Versuch auch zu einem positiven Ergebniss führen kann, nämlich dann, wenn durch besonders starke Herabsetzung des Druckes die Leitfähigkeit des Gases erheblich verringert wird.

dessen Componente in Richtung der Y-Axe $\partial V / \partial y = \Pi$ sei. Dann ist die auf das Theilchen ausgeübte Kraft

$$(2) \qquad m \frac{d^2 y}{d t^2} = \varepsilon \Pi .$$

Aus Gleichung (1) und (2) ergiebt sich

$$(3) \qquad \frac{d^2 y}{d x^2} = \frac{\Pi}{2 V_0}$$

Bezeichnet man die Abscisse des Punktes, an dem das Theilchen in das Feld eintritt, mit x_1 und diejenige des Endpunktes seiner Bahn mit x_2, so ergiebt die Integration der Gleichung (3) für die Ablenkung des Endpunktes den Werth

$$(4) \qquad A = \frac{1}{2 V_0} \int_{x_1}^{x_2} d x \int_{x_1}^{x} \Pi \, d x .$$

(Bei der Integration dieses Ausdruckes ist zu beachten, dass die obere Grenze des zweiten Integrals selbst variabel ist.)

Die experimentelle Prüfung der Gleichung (4) gestaltet sich am bequemsten, wenn man die Versuchsanordnung so wählt, dass das deflectirende Feld Π nur innerhalb einer Strecke a einen von Null verschiedenen und zwar constanten Werth Π_0 besitzt; es braucht nämlich in diesem Falle nur an einer einzigen Stelle die Feldintensität bestimmt zu werden. Bezeichnet man dann den nach Passirung des Feldes noch zurückzulegenden Theil der Bahn mit $l = x_2 - (a + x_1)$, so ergiebt die Ausführung der Integration in Gleichung (4) den Werth

$$(5) \qquad A = \frac{\Pi_0}{2 V_0} \left(\frac{a^2}{2} + a\, l \right) .$$

Da diese Gleichung die unbekannte Grösse ε / m nicht mehr enthält, so folgt aus derselben, dass das Product $A V_0 / \Pi_0$ *gleich dem aus den Dimensionen des Apparates zu berechnenden constanten Werthe* $a^2/4 + a\, l/2$ *sein muss.*

Die genannte Bedingung für Π ist angenähert erfüllt in einer mittleren Entfernung von einer nicht zu kleinen ebenen Kathode. In grosser Entfernung von derselben nimmt die Krümmung der Niveauflächen beträchtlich zu, während in unmittelbarer Nähe die letzteren zwar vollkommen eben werden, aber die Feldintensität in Richtung der Y-Axe sich sehr schnell

ändert. Im ersten Falle ist die Bedingung $\Pi =$ const. überhaupt nicht, im zweiten nur für den unabgelenkten Strahl erfüllt.

3. Um den genannten Bedingungen mit möglichster Annäherung zu genügen, wählten wir die folgende, in Fig. 1 in Horizontalprojection dargestellte Versuchsanordnung. Die von der Kathode A ausgehenden Strahlen treten nach Durchgang durch ein zur Erde abgeleitetes metallisches Diaphragma D in das von der magnetisch verschiebbaren Kathode B erzeugte

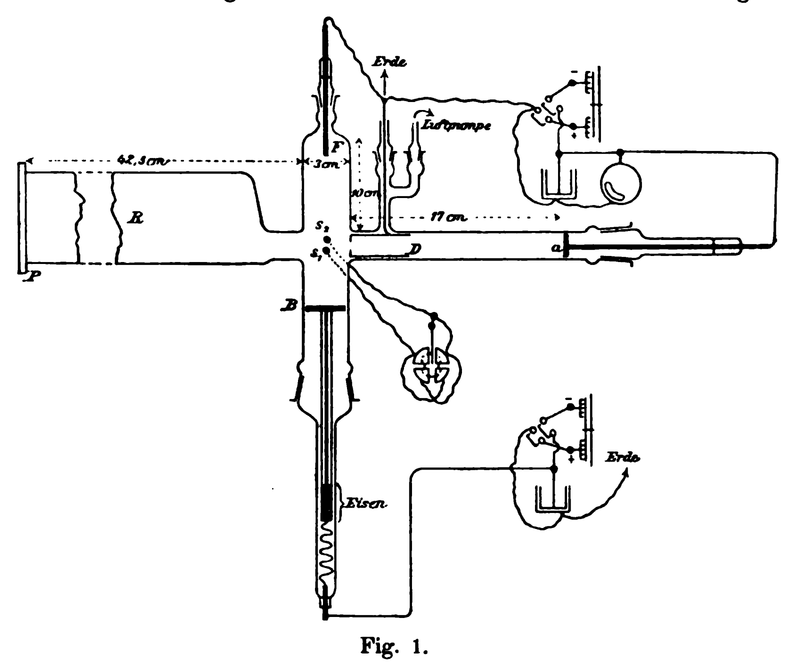


Fig. 1.

Kraftfeld ein, gelangen dann in das weitere Rohr R und endigen schliesslich an der mit einer Theilung versehenen und auf der nach Innen gekehrten Fläche mit Kreide bestrichenen Verschlussplatte P. Das Entladungspotential V_0 an der Kathode A wurde mit Hülfe eines Braun'schen Electrometers gemessen. Der Durchmesser der kreisförmigen Kathode B betrug 2,5 cm. Der Oeffnung des Diaphragmas D wurde die in Fig. 2 bezeichnete Form gegeben, sodass man auf der oberen Hälfte der Verschlussplatte ein schmales Spaltbild erhielt, während die untere Hälfte durch das Fluorescenzlicht

genügend erhellt wurde, um die Lage des Spaltbildes auch im verdunkelten Zimmer ablesen zu können. Die Breite des Spaltes betrug ungefähr $^1/_3$ mm. Zur Messung der Intensität Π_0 des deflectirenden Feldes dienten die beiden Platinsonden s_1 und s_2, welche in einem gegenseitigen Abstand von 0,235 cm das Entladungsrohr von oben bis unten durchsetzten. Die Stellung der Sonden war so gewählt, dass das aus dem Spalte austretende Strahlenbündel die Entfernung derselben voneinander halbirte. Die Potentialdifferenz der Sonden wurde durch ein mit Hülfe der städtischen Centrale (108 Volt) geaichtes Quadrantelectrometer Warburg'scher Construction[1]) gemessen, welches sich selbst für sehr hohe Potentiale durch vorzügliche Isolation auszeichnet. Auch die Zuleitungen zu den Sonden waren durch Siegellack sorgfältig isolirt. Es zeigte sich übrigens, dass die gleiche Sorgfalt auch auf die Güte sämmtlicher Contacte verwandt werden musste. Dieselben durften nicht etwa durch blosses Einhängen der Zuleitungen bewirkt werden, wie es vielfach beim Arbeiten mit Kathodenstrahlen üblich ist, vielmehr mussten sie in derselben Weise wie bei galvanischen Arbeiten durch sicheres Einklemmen oder durch Quecksilbernäpfe hergestellt werden.



Fig. 2.

Da das abgeleitete Diaphragma D sich bei den gewählten Stellungen der Kathode B stets in dem Crookes'schen „dunklen Raum" der von letzterer ausgehenden Entladung befand, so konnte kein Strom von B nach D übergehen. Daher war noch eine besondere, gleichfalls zur Erde abgeleitete, drahtförmige Anode F angebracht. Als Electricitätsquellen für die Kathoden A und B dienten zwei durch einen Electromotor gemeinschaftlich angetriebene Influenzmaschinen. (Vgl. das Schaltungsschema in Fig. 1.)

Die beiden Grössen V_0 und Π_0 wurden erstens unabhängig voneinander variirt durch Verstellung der Diagonalconductoren der Maschinen oder durch Verschiebung der Kathode B, zweitens gemeinschaftlich durch Aenderung des Gasdruckes im Entladungsrohr. Bezüglich der wiederholt erforder-

1) Vgl. Graham, l. c.

lichen Reinigung der Kathoden verweisen wir auf das in der schon genannten Abhandlung des Einen von uns Gesagte.

4. Die Messungen geschahen in der Weise, dass der eine Beobachter hinter einem fremdes Licht abhaltenden Schirme die Stellung des Spaltbildes ablas, während gleichzeitig der andere die Ausschläge der beiden Electrometer feststellte. Um bei der gewählten Versuchsanordnung Ablenkungen von geeignetem Betrage zu erzielen, musste die Länge des Strahles ziemlich gross (62,5 cm) gewählt werden. Die hierdurch bedingte Unschärfe des Spaltbildes hatte zur Folge, dass die Beobachtungsfehler erheblich grösser wurden, als bei der Untersuchung der magnetischen Ablenkbarkeit.

In den folgenden Tabellen enthält die erste Columne die Werthe für die Entladungspotentiale $V_0 . 10^{-8}$ (Volt)[1]), die zweite $\Pi_0 . 10^{-8}$ (gleich der am Electrometer abgelesenen Potentialdifferenz dividirt durch den Sondenabstand), die dritte die Ablenkungen A in Centimeter, die vierte die Grössen $A\,V_0 / \Pi_0$, die fünfte endlich die procentischen Abweichungen δ der letzteren vom Mittelwerthe. d bedeutet den Abstand der Kathode B von der Sonde s_1.

Tabelle I.

$d = 2{,}65$ cm.

$V_0 . 10^{-8}$	$\Pi_0 . 10^{-8}$	A	$\frac{A\,V_0}{\Pi_0}$	δ
11750	100	0,69	81,1	+ 1,9
10500	96,6	0,72	78,2	− 1,8
9700	91,2	0,76	80,8	+ 1,5
8800	82,8	0,75	79,7	+ 0,1
7600	80,4	0,85	80,3	+ 0,9
7300	73,5	0,80	79,4	− 0,3
7150	76,0	0,87	81,8	+ 2,8
6650	73,5	0,88	79,7	+ 0,1
6050	68,4	0,87	77,0	− 3,4
5700	65,7	0,90	78,0	− 2,0
			Mittel 79,6	

1) Die Angaben des Braun'schen Electrometers mussten mit dem Correctionsfactor 1,21 multiplicirt werden.

Tabelle II.

$d = 2,2$ cm.

$V_0 \cdot 10^{-8}$	$\Pi_0 \cdot 10^{-8}$	A	$\frac{A V_0}{\Pi_0}$	δ
11500	139	0,88	72,8	−3,2
11100	151	1,0	73,5	−2,3
10400	131	0,92	73,1	−2,8
10000	141	1,06	75,3	+0,1
9100	124	1,04	76,3	+1,5
8700	134	1,17	76,0	+1,1
8100	118	1,12	76,9	+2,8
7900	127	1,23	76,5	+1,7
7300	112	1,15	75,0	−0,3
7150	121	1,32	78,0	+3,7
6650	117	1,38	78,4	+4,3
6650	107	1,20	74,7	−0,7
6200	102	1,20	73,0	−2,9
6050	112	1,40	75,7	+0,7
5200	93	1,35	75,5	+0,4
5100	91,2	1,30	72,6	−3,5
			Mittel 75,2	

Tabelle III.

$d = 1,85$ cm.

$V_0 \cdot 10^{-8}$	$\Pi_0 \cdot 10^{-8}$	A	$\frac{A V_0}{\Pi_0}$	δ
11400	190	1,21	72,6	−0,8
10400	180	1,27	73,5	+0,4
9750	178	1,34	73,5	+0,4
8500	170	1,49	74,5	+1,8
7600	164	1,59	73,7	+0,7
7000	162	1,65	71,3	−2,6
6700	159	1,73	72,9	−0,4
6050	153	1,85	73,2	±0,0
5800	151	1,90	73,0	−0,3
5450	147	2,00	74,2	+1,4
			Mittel 73,2	

Tabelle IV.

$d = 1{,}65$ cm.

$V_0 . 10^{-8}$	$\Pi_0 . 10^{-8}$	A	$\frac{A V_0}{\Pi_0}$	δ
12100	399	2,34	71,0	+ 1,0
10400	374	2,43	67,7	− 3,7
9300	348	2,58	69,0	− 1,8
8950	337	2,73	72,5	+ 3,1
8000	316	2,81	71,2	+ 1,3
			Mittel 70,3	

Aus den Beobachtungen geht hervor, dass bei constantem Abstand d der Kathode B die Grösse $A\,V_0/\Pi_0$ thatsächlich constant ist, wie es nach Gleichung (5) die Emissionstheorie verlangt. Mit wachsendem d nimmt der Werth zu, doch beträgt diese Zunahme im Maximum immerhin nur 13 Proc. bei einer gleichzeitigen Aenderung von Π_0 im Verhältniss von 1 zu 6. Diese Variation von $A\,V_0/\Pi_0$ bei Veränderung von d ist jedenfalls eine Folge der Krümmung der Niveauflächen, welche, wie p. 593 dargelegt wurde, in grösseren Abständen von der Kathode eintritt.

Hieraus würde also folgen, dass der für das kleinste d gefundene Werth der Constanten dem theoretisch berechneten am nächsten kommen muss. Thatsächlich ergiebt die Berechnung für $A\,V_0/\Pi_0$ nach Gleichung (5), da a, die Weite des die Kathode B enthaltenden Rohres, $= 3$ cm und $l = 42{,}5$ cm ist, den Werth **66**, während die Beobachtungen als Mittelwerth bei kleinstem d die Zahl **70,5** ergeben.

Die Uebereinstimmung zwischen dem aus der Emissionstheorie berechneten und dem beobachteten Werthe ist also unter Berücksichtigung der bei der Bestimmung von Π_0 gemachten Vernachlässigung als eine befriedigende zu bezeichnen. Wir bemerken übrigens noch, dass das in Gleichung (5) dargestellte Gesetz den grössten Theil der von Hrn. Goldstein (l. c.) seiner Zeit gemachten Wahrnehmungen über die Deflexion ohne weiteres zu erklären im Stande ist.

Berlin, Physikal. Instit. der Univ., October 1897.

(Eingegangen 25. October 1897.)

5. *Nachtrag zu der Abhandlung: „Die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen etc.“; von W. Kaufmann.*

Am Schlusse meiner Abhandlung „Ueber die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen etc.“[1]) gab ich an, dass der aus meinen Beobachtungen unter Zugrundelegung der Emissionshypothese sich ergebende Werth der Grösse ε / m (Ladung eines abgeschleuderten Theilchens pro Masseneinheit) ungefähr 10^7 absolute electromagnetische Einheiten pro Gramm betrage.

Nachdem nun durch die von Hrn. E. Aschkinass[2]) und mir ausgeführten Versuche über die Deflexion, sowie durch neuerdings veröffentlichte Versuche des Hrn. J. J. Thomson[3]) die Emissionshypothese eine gewichtige Stütze erhalten hat, hielt ich es für angebracht, eine möglichst genaue Berechnung der Grösse ε / m auszuführen. Zu diesem Zwecke war es nöthig, den Verlauf der Feldintensität der Magnetisirungsspule längs eines Durchmessers derselben zu bestimmen. Die Spulen wurden zu diesem Zwecke in dieselbe Lage gebracht, wie bei den Ablenkungsversuchen (Abstand der inneren Ränder 2,4 cm) und eine kleine Probespule von etwa 20 Windungen und 1 cm² Querschnitt in der Mitte zwischen beiden grossen Spulen, und längs eines Durchmessers derselben verschiebbar, angebracht. Durch Commutiren eines Stromes von bekannter Intensität in den grossen Spulen und Beobachtung des Ausschlages in einem mit der Probespule verbunden ballistischen Galvanometer, konnte die relative Feldstärke an verschiedenen Punkten eines Durchmessers bestimmt werden.

Eine solche Beobachtungsreihe ist in folgender Tabelle dargestellt; die erste Zeile enthält unter r den Abstand des Mittelpunktes der Probespule von der Axe der grossen Spulen;

1) W. Kaufmann, Wied. Ann. **61**. p. 544—552. 1897.

2) W. Kaufmann u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **62**. p. 591. 1897.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. **44**. p. 293. 1897.

unter d die Ausschläge des Galvanometers beim Commutiren von 1 Ampère; unter d berechnet stehen die nach der empirischen Formel $d = 50{,}9 - 0{,}391\, r^2$ berechneten Werthe.

r	d	d ber.	Differenz	r	d	d ber.	Differenz
0	49,8	50,6	− 0,8	3,8	45,3	45,0	+ 0,3
0,4	49,5	50,5	− 1,0	4,2	44,4	43,7	+ 0,7
1,3	49,8	49,9	− 0.1	4,8	42,5	41,6	+ 0,9
1,7	49,3	49,5	− 0,2	5,2	40,5	40,0	+ 0,5
2,3	48,8	48,5	+ 0,3	5,55	36,9	38,6	− 1,7
3,2	47,3	46,6	+ 0,7				

Die Uebereinstimmung der empirischen Gleichung mit der Beobachtung ist für den hier vorliegenden Zweck völlig genügend.

Da nun für einen Punkt der Axe sich die Feldstärke in absolutem Maasse berechnen lässt[1]), so erhält man daraus in Verbindung mit obiger Beobachtungsreihe die empirische Formel für die Feldstärke:

$$H = 12{,}9\,(1 - 0{,}00774\,.\,r^2)\,.\,J,$$

wenn J die Stromstärke in Amp. bedeutet.

Auf p. 552 meiner oben erwähnten Arbeit war für die Ablenkung des Strahles in einem homogenen Magnetfelde die Gleichung aufgestellt worden:

$$z = H\,\frac{x_0^2}{2}\sqrt{\frac{\varepsilon}{2m\,V_0}}\,. \tag{I}$$

In einem inhomogenen Felde tritt an Stelle dieser Gleichung die folgende:

$$z = \sqrt{\frac{\varepsilon}{2m\,V_0}}\int_0^{x_0} d\,x \int_0^{x} H\,d\,x\,. \tag{II}$$

Da in unserem Falle H als Function von r ausgedrückt ist, so ist es zweckmässig, den Schnittpunkt des Strahles mit der Spulenaxe zum Coordinatennullpunkt zu machen, sodass

1) Vgl. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik.

man unter Berücksichtigung der thatsächlichen Dimensionen des Apparates die Gleichung enthält:

$$\text{(III)} \qquad z = \sqrt{\frac{e}{2\,m\,V_0}}\,J\int\limits_{-7}^{+4} d\,r \int\limits_{-7}^{r} 12{,}9\,(1 - 0{,}00774\,r^2)\,d\,r.$$

Für $z\sqrt{V_0 / J} = 0{,}5 \,.\, A'\sqrt{V_0 / J}$ ergiebt sich als Gesammtmittel sämmtlicher Beobachtungen: 199,6.

Durch Einsetzen dieses Werthes in Gleichung (III) und Integration der letzteren erhält man:

$$\frac{e}{m} = 1{,}77 \,.\, 10^7 \,\frac{\text{C. G. S. E.}}{\text{Gramm}}\,.$$

Berlin, Physik. Inst. der Universität, October 1897.

(Eingegangen 25. October 1897.)

6. *Ueber das photoelectrische Verhalten von Salzen, die durch Erhitzen in Alkalimetalldämpfen gefärbt sind;* von *J. Elster und H. Geitel.*

Vor einiger Zeit haben wir [1]) darauf aufmerksam gemacht, dass die nach der Methode des Hrn. Goldstein [2]) durch die Einwirkung der Kathodenstrahlen gefärbten Salze eine gewisse photoelectrische Eigenthümlichkeit zeigen; sie verlieren im Sonnen- oder hellen Tageslichte eine ihnen mitgetheilte statische negative Electrisirung in ungleich kürzerer Zeit als im Dunkeln, für positive Ladungen ist ein Einfluss des Lichtes auf die Electricitätszerstreuung nicht bemerkbar. Wir werden diese Eigenschaft im Folgenden wie früher als „lichtelectrische Empfindlichkeit" bezeichnen; als wesentlich ist dabei der Zusatz: „bei Bestrahlung durch Sonnen- oder Tageslicht" zu ergänzen. Auch gewisse Mineralien erleiden, wie schon von Hrn. Becquerel [3]) bemerkt und später ebenfalls von den Herren Kreutz [4]) und Weinschenk [5]) beobachtet ist, durch Kathodenstrahlen Farbenveränderungen. So lässt sich wasserklarer Flussspath oberflächlich tiefviolett färben und erlangt dadurch eine lichtelectrische Empfindlichkeit, die viel grösser ist, als die der ungefärbten Substanz, ja sogar die der natürlichen violetten Fluoritvarietäten noch übertrifft. Aehnlich wie das durch Kathodenstrahlen in hoher Temperatur blau gefärbte Chlornatrium zeigt auch die bei der Electrolyse desselben (geschmolzenen) Salzes an der Kathode entstehende blaue Masse, sowie — in einzelnen Stücken — auch das

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **58.** p. 487. 1896.

2) E. Goldstein, Wied. Ann. **54.** p. 317. 1895; Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. zu Berlin **45.** p. 1017. 1895.

3) Becquerel, Compt. rend. **101.** p. 209. 1885.

4) F. Kreutz, Anzeiger der Akad. zu Krakau April 1892, April 1895, März 1896.

5) Weinschenk, Ber. über die 42. Versammluug der deutschen geologischen Gesellschaft. Leopoldina **32.** p. 164. 1896.

natürlich vorkommende blaue und violette Steinsalz ein mehr oder weniger abnormes lichtelectrisches Zerstreuungsvermögen.

Da nun ein unzweideutiger Einfluss des dem sichtbaren Bereiche des Spectrums angehörigen Lichtes auf die Zerstreuung der negativen Electricität von der Oberfläche nur bei wenigen Substanzen nachweisbar ist (so bei den leicht oxydirbaren Metallen, den phosphorescirenden Schwefelverbindungen der Erdalkalimetalle und den schon genannten violetten Flussspathvarietäten)[1], so schien uns diese lichtelectrische Empfindlichkeit der durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze als nicht bedeutungslos für ihre Charakterisirung.

Ein weiteres Interesse gewann dieser Gedanke durch die Arbeiten der Herren Kreutz[2]) und Giesel[3]), aus denen hervorgeht, dass man die gleichen Farben, die unter der Wirkung der Kathodenstrahlen sich bilden, auch durch Erhitzen des betreffenden Stoffes im Kalium oder Natriumdampf hervorrufen kann. Die auf diesem Wege hergestellten Producte unterscheiden sich von den durch Kathodenstrahlen erzeugten dadurch, dass sie durch die ganze Masse hindurch gefärbt sind, im übrigen stimmen sie in dem Farbentone, dem Verhalten beim Glühen und Lösen mit jenen in auffallender Weise überein.

Hr. Giesel hatte die Freundlichkeit uns einige auf diesem Wege erhaltene Präparate zur Verfügung zu stellen, wir verwandten diese dazu, um sie auf ihre photoelectrische Empfindlichkeit zu prüfen. Es waren dies in verschiedenen Tönen von gelbröthlich bis blau gefärbtes Steinsalz, erhalten durch Erhitzen farbloser Krystallfragmente in Kaliumdampf, in gleicher Weise dargestellter violetter Sylvin und blaues Bromkalium. Alle Präparate wurden zur Entfernung des noch anhaftenden Kaliums oder Kaliumoxydes längere Zeit mit Alkohol ausgewaschen und dann getrocknet.

Eine Schwierigkeit liegt darin, dass die Substanzen etwas hygroskopisch sind, man muss daher erwarten, dass eine etwa vorhandene lichtelectrische Empfindlichkeit an freier Luft infolge der Befeuchtung der Oberfläche allmählich abnehmen

1) Vgl. J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **45.** p. 722. 1891.
2) F. Kreutz, l. c.
3) F. Giesel, Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. **30.** p. 156. 1897.

und schliesslich erlöschen wird. Wir halfen uns dadurch, dass wir die Salze in erwärmtem Zustande zerkleinerten und dann möglichst schnell in den zur Untersuchung dienenden Apparat hineinbrachten. Dieser ist schon früher von uns beschrieben, er erlaubt die zwischen einem positiv geladenen Drahtnetze und der darunter ausgebreiteten Substanz in gleichen Zeiten übergehenden Electricitätsmengen am Quadrantelectrometer zu vergleichen.

Da Hr. Kreutz als eine mögliche Ursache der Färbung des Steinsalzes einen Gehalt an einer blauen Eisenverbindung betrachtet und auch eine Methode angiebt, eisenhaltiges Chlornatrium „von der Farbe und dem Verhalten des blauen Steinsalzes" herzustellen, nämlich durch Ausfällen mit Alkohol aus einer Lösung von Steinsalz [1]), die zuvor mit einer Spur eines Eisensalzes, etwas Blutlaugensalzlösung und Salzsäure versetzt war, so schien es uns von Interesse, auch diese Substanz auf ihr lichtelectrisches Verhalten zu prüfen. Nach demselben Verfahren lässt sich Bromnatrium mit Berlinerblau färben, auch dieses haben wir zur Untersuchung herangezogen.

Es ergaben sich nun in einer Versuchsreihe folgende Ablesungen:

Versuche am 30. Mai 1897 von 11 a. bis $12^1/_2$ p.
Lichtquelle: Sonnenlicht. Expositionsdauer: 60″.

Substanz		NaCl. Durch Kathodenstrahlen gefärbt, ein Jahr im Dunkeln aufbewahrt	KBr. Durch Kaliumdampf gefärbt, fast schwarz	Wie voriges, schön blau	Steinsalz. Durch Kaliumdampf braun bis blau gefärbt	Natürliches violettes Steinsalz aus Thiede	NaCl. Durch Berlinerblau gefärbt	NaBr. Durch Berlinerblau gefärbt
Electrometerausschlag in Scth.	im Lichte	+214	+171	+101	+73	+23	+1	+1
	im Dunkeln	0	−4	+2	−10	−2	−3	—

Der durch Kaliumdampf gefärbte Sylvin stand uns bei diesen Versuchen noch nicht zur Verfügung, er erwies sich später ebenfalls als deutlich lichtelectrisch empfindlich.

1) Wir haben uns an diese Vorschrift gehalten, obgleich ein Grund für die Wahl des natürlich krystallisirten Chlornatriums nicht erkennbar ist.

Es kann hiernach kein Zweifel darüber sein, dass das Behandeln mit Kaliumdampf dieselbe photoelectrische Eigenthümlichkeit der Salze hervorruft, wie sie einerseits durch das Auftreffen der Kathodenstrahlen bewirkt werden kann, andererseits aber auch in mehr oder minder hohem Grade ausgebildet an natürlichem Materiale (den blauen und violetten Varietäten des Fluorits und Steinsalzes) vorkommt.

Es tritt daher zu den übrigen Analogien dieser Substanzen noch eine weitere, und die Annahme, dass das Erhitzen in Alkalimetalldampf dieselben Veränderungen der Salze hervorruft, wie die Kathodenstrahlen, gewinnt eine Stütze. Da es nun möglich ist, auf dem ersteren Wege die Färbungen in grosser Intensität an beliebigen Mengen der Salze hervorzurufen, so würde es sich empfehlen, die Aufsuchung des färbenden Princips zunächst an den so dargestellten Präparaten zu versuchen. Dass diese bei Gegenwart des Dampfes von Alkalimetallen sich bilden, kann sowohl zu Gunsten der Ansicht der Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1]), die die Gegenwart farbiger Reductionsproducte in ihnen annehmen, wie auch der von uns ausgesprochenen gedeutet werden, dass das Metall bei höherer Temperatur sich spurenweise mit blauer Farbe in dem Salze löst.

Beiden Auffassungen stehen allerdings die Ergebnisse von Hrn. Abegg[2]) gegenüber, der weder reducirende Wirkungen der durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze, noch eine alkalische Reaction ihrer Lösungen erhalten konnte. Doch muss demgegenüber daran erinnert werden, dass die Menge des färbenden Stoffes vielleicht verschwindend klein sein kann und dass er, solange das Salz nicht gelöst wird, vor der Einwirkung von Reagentien geschützt bleibt.

Für die Annahme, dass eine Cyaneisenverbindung die Blaufärbung der Salze bewirke, giebt die lichtelectrische Prüfung, wie aus obigem Versuchsberichte hervorgeht, keinen Anhalt.

Wolfenbüttel, im October 1897.

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 622. 1895.

2) R. Abegg, Zeitschr. für Electrochem. **4.** p. 118. 1897.

(Eingegangen 25. Oktober 1897.)

7. *Ueber Kathodenstrahlen;*
von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.

Die Kathodenstrahlen treten in zwei wesentlich verschiedenen Arten von einem Punkt der Kathode aus:

1. als ein schwach divergirender Strahlen*vollkegel*; es ist dies die gewöhnlich beobachtete und untersuchte Form. Da wo dieser Kegel die Glaswand schneidet, entsteht ein grüner *Fleck*;

2) als ein *Kegelmantel* von ziemlich grossem Oeffnungswinkel, dessen Grösse und Gestalt von verschiedenen Umständen abhängt. Auf der Wand entsteht ein *grüner Ring*, dessen Inneres mehr oder weniger hell ist.

Beide Formen kommen nebeneinander vor. Mit der zweiten Form hängen zusammen oder entsprechen ihr die von W. Spottiswoode und Moulton[1]) bei äusserer Ableitung eines Rohres beobachteten grünen Ovale. Sie ist bei Erzeugung von Kathodenstrahlen durch electrische Oscillationen von H. Ebert[2]) und E. Wiedemann erwähnt worden. G. Jaumann[3]) hat sie nebenbei besprochen, von G. C. Schmidt[4]) und E. Wiedemann ist auf ihre Ursache und einige Eigenschaften derselben hingewiesen, Hr. Swinton[5]) hat Aehnliches ohne Berücksichtigung der früheren Arbeiten behandelt.

Im Folgenden soll die *zweite* Form der Kathodenstrahlenentwickelung etwas genauer besprochen werden, um so mehr als, falls sie nicht von den unter 1. erwähnten Erscheinungen getrennt wird, scheinbare Complicationen für die Deutung der Erscheinungen eintreten.

I. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurden die Erscheinungen zunächst in *electrodenlosen* Räumen hervor-

---

1) W. Spottiswoode u. Moulton, Phil. Trans. London 1879; **1.** p. 561. **2.** p. 165. 1880; Beibl. **8.** p. 64.

2) H. Ebert u. E. Wiedemann, Wied. Ann. **50.** p. 244. 1893.

3) G. Jaumann, Wied. Ann. **59.** p. 258. 1896.

4) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60.** p. 516. 1897.

5) A. A. C. Swinton, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 79. 1897.

gerufen, die der Einwirkung der langsam gedämpften Schwingungen eines einmal überbrückten Lecher'schen Drahtsystems ausgesetzt waren.

Zuerst wurden (Fig. 1) die Erscheinungen in *Glaskugeln G* untersucht. An das Ende des einen Lecher'schen Drahtes werden Metallkugeln E von verschiedenen Durchmessern angesetzt und gegen die Wand der Glaskugeln angelegt.

Bei unüberbrücktem System zeigten sich ziemlich complicirte Erscheinungen.

Bei dem einmal überbrückten System tritt bei höheren Drucken der Berührungsstelle der äusseren Electrode E gerade gegenüber ein kleiner grüner Fleck F auf, zugleich hört man ein lebhaftes Geräusch, bedingt durch das Ueberspringen der Funken von der Electrode E zur äusseren Glaswand. Mit abnehmendem Druck wird F immer heller und heller, und zugleich beginnt die Ringfigur sich auszubilden bei einem bestimmten niedrigen Druck verschwindet der Fleck und nur ein grüner Ring σ bleibt übrig, zugleich *hört* das *Geräusch auf*. Es ist als ob im ersten Stadium weit grössere Electricitätsmengen die Glaskugel laden als im zweiten, als ob gleichsam im ersten Falle ein guter Leiter, im zweiten ein Isolator im Innern der Glaskugel vorhanden ist.

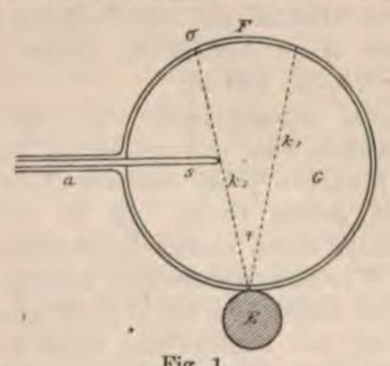


Fig. 1.

Der Ring wird von einem *Kegelmantel* von Kathodenstrahlen erzeugt, die von der Berührungsstelle der Metallkugel E oder Stellen nahe derselben divergirend ausgehen, und nicht etwa von Strahlen, die von einer Stelle der Glaskugeloberfläche senkrecht zu derselben austreten und im Mittelpunkt der Kugel sich schneiden. Schob man durch ein seitliches Ansatzrohr a einen Glasstab s soweit in die Kugel, dass gerade bei σ in dem grünen Ring eine dunkle Stelle entstand, so lagen σ, das Ende von s, und die Berührungsstelle von E in einer geraden Linie.

Die folgenden Versuche gelten den Einfluss, den die Krümmung der Glaskugeln G, an deren Wänden die grünen Ringe entstehen, die Krümmung der Electrodenkugeln E und der Gasdruck p auf die Durchmesser d der Kreisringe haben und damit auf den Oeffnungswinkel φ des Kathodenstrahlenkegels (k_1 und k_2), der sie erzeugt. φ ist unter der Voraussetzung berechnet, dass die Kathodenstrahlen von der Stelle, wo die Metallkugel anliegt, ausgehen.

Zu den Versuchen werden an die Enden eines T-Rohres zwei Kugeln von verschiedenem Durchmesser D angeschmolzen und mit dem einen Draht des Lecher'schen Drahtsystems Metallkugeln von verschiedenem Radius $r_1 = 0{,}7$ cm, $r_2 = 0{,}25$ cm und $r_3 = 0{,}17$ cm verbunden, die an die Glaskugeln angelegt werden. Aus d und D lässt sich leicht der Oeffnungswinkel φ berechnen.

Eine Versuchsreihe ergab z. B. für einen Druck p von 1,8 mm:

$D_1 = 3$ für	r_1	d 0,9	$\varphi = 17°$
	r_2	d 1,6	28
	r_3	d 1,8	37
$D_2 = 4$ für	r_1	d 1,2	$\varphi = 17°$
	r_2	d 2	30
	r_3	d sehr gross und undeutlich	

Versuche mit einer Glaskugel mit $D = 6$ cm ergeben für

p	d	φ
1,1 mm	$d = 1{,}2$	$\varphi = 11°$
0,2	2,1	20,5
0,04	4,2	45

Aus den Versuchen ergiebt sich:

1. Der Oeffnungswinkel nimmt etwas mit der Krümmung der Gefässwand ab.

2. Er wächst mit der Krümmung der Electrode schnell.

3. Er wächst schnell mit abnehmendem Druck.

Ganz dasselbe Resultat ergab sich bei vergleichenden Versuchen mit Kugeln von einem Durchmesser von 4 und 8 cm Bei diesen zeigte sich deutlicher als bei den obigen Kugeln, dass bei der kleineren Glaskugel der Oeffnungswinkel etwas kleiner ist als bei der grösseren.

Legt man die Metallelectrode mehr oder weniger fest an die Glaskugel, ändert man das Potential an der primären Funkenstrecke, so ändert sich auch die Ringweite.

Besteht die Electrode E nicht aus einer *Kugel*, sondern aus einem *Kreisring* von ziemlich dickem Draht, — die Ebene des Ringes falle mit einer Meridianebene der Kugel zusammen — so entsteht auf der gegenüberliegenden Wand der Kugel ein grünes Oval, wie in Fig. 3 die Linie $a\,b\,c\,d$, dessen Längsrichtung senkrecht zu der Ringebene ist. Die Längsrichtung entsprach Kathodenstrahlen, die von dem stärker gekrümmten Querschnitt des Drahtes ausgehen, die Querrichtung solchen, die von dem schwächer gekrümmten Längsschnitt herrühren, erstere haben nach den Versuchen mit den kugelförmigen Electroden einen grösseren Oeffnungswinkel als letztere, und es muss ein Oval entstehen.

II. In electrodenlosen Röhren mit *ebenen Glasplatten* als Begrenzung lassen sich gleichfalls Ringfiguren erhalten.

In ein 4 cm weites, 9 cm langes mit der Pumpe verbundenes Rohr, Fig. 2, wurde 2,5 cm vom einen Ende entfernt ein auf beiden Seiten mit Kreide sbetrichener Schirm b aufgestellt.

Fig. 2.

Legt man an die eine Endplatte eine Metallkugel, so entsteht auf der Kreide auf b ein rother Kreisring, der bei abnehmendem Druck, solange die Cylinderwand nicht stört, grösser wird; legte man den oben erwähnten Ring an, so entsteht eine Ellipse. Es entspricht dies ganz den bei der Kugel beobachteten Erscheinungen.

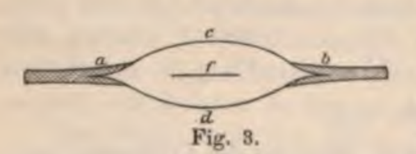


Fig. 3.

Aus theoretischem Interesse (vgl. w. u.) wurden noch die beiden Flächen a_1 und a_2 aussen mit Stanniol beklebt und bei β ein kleiner Papierschirm eingekittet.

Auf der Kreide trat ein heller rother Ring auf, der durch einen ganz dunklen Ring von der cylindrischen Rohrwand getrennt war, im Innern des hellen Ringes war etwas Licht,

vor allem nach der Mitte zu zu sehen. Mit zunehmender Verdünnung wurde der dunkle Ring immer grösser, der helle Ring immer kleiner (er wird von dem dunkeln Raum an der Rohrwand zurückgedrängt).

Die Dimensionen der Erscheinung waren in den beiden Theilen $a_1\,b$ und $a_2\,b$ gleich. Der Schirm β entwarf einen Schatten auf b, der genau der Projection von Strahlen entsprach, die zu a_1 senkrecht standen. Er konnte also nicht von Strahlen herrühren, die aus den Kanten hervortraten, diese rufen freilich oft auch Fluorescenzerscheinungen[1]) hervor.

Aus den Versuchen folgt, dass von der Glasplatte a_1 *ein zu derselben senkrechter Cylindermantel von Kathodenstrahlen ausgeht.*

III. Wie in dem vorliegenden Falle so bilden auch bei schnellgedämpften Oscillationen die Kathodenstrahlen Kegel- bez. Cylindermantel.

Diese Thatsache, die bei der Erklärung von Erscheinungen, die bei Einschaltung von Funkenstrecken eintreten, zu beachten ist, tritt bei folgendem Versuche sehr deutlich hervor.

Mit den Enden eines nicht überbrückten Lecher'schen Drahtsystems sind die beiden Metallplatten P_1 und P_2 verbunden, welche ein cylindrisches Rohr abschliessen, dann treten an derjenigen Platte, die der Kathode der ersten Schwingungen entspricht, an der Wand und längs derselben hellgrüne Streifen auf, die von den an den Rändern der Platte ausgehenden Kathodenstrahlen herrühren.

IV. Legt man an die Seitenwand von *Röhren* oscillatorisch geladene Kugeln, Drahtringe etc. an, so erhält man Ovale Fig. 3); in ihrer Mitte ist bei höheren Drucken ein centraler grüner Fleck f zu sehen, die schraffirten Ansätze bei a und b sind zunächst fortzudenken[2]). Die Längsrichtung der Ovale entspricht der Rohraxe. Ihre Dimensionen ändern sich mit dem Druck wie bei den Kugeln.

Die das Fluorescenzlicht der Ovale erregenden Kathodenstrahlen bilden auch hier einen Kegelmantel, der in der Be-

---

1) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **50.** p. 236. 1893.

2) Auf Einzelheiten in der Erscheinung dieser Flecke gehen wir hier nicht ein.

rührungsstelle seine Spitze hat, seine Basis hat aber, auch wenn der angelegte Leiter eine Kugel ist, nicht die Gestalt eines Kreises, sondern infolge der Krümmung der Rohrwände eine elliptische Gestalt. Dass die bei *a* und *b* bez. *c* und *d* Fluorescenz erregenden Strahlen nicht von der gegenüberliegenden Wand senkrecht ausgehen, zeigten Versuche über die Lage von Schatten von Stäben, die man in das Rohr einführte.

Ueber den Einfluss der Krümmung der Rohrwand auf die Oeffnungswinkel giebt folgender Versuch einen Anhalt. Legt man eine Metallkugel an ein Glasrohr von etwa 5 cm Weite an und bringt in das Rohr einen Schirm mit Kreide, so tritt darauf ein rothleuchtendes Oval auf. In einem Falle war der Oeffnungswinkel in der Ebene durch die Rohraxe 37°, in derjenigen senkrecht zur Rohraxe nur 24°.

V. Die Ringfiguren von *Entladungsröhren*, bei denen vor die *Anode eine Funkenstrecke* geschaltet ist, sind von Spottiswoode und Moulton[1]) untersucht worden. Man erhält sie besonders gut bei ziemlich weiten Röhren wie in Fig. 4. *K* ist Kathode, an dem Ende des Rohres in der Nähe derselben ist in einem seitlichen Rohr die Anode *a* angebracht. Ist

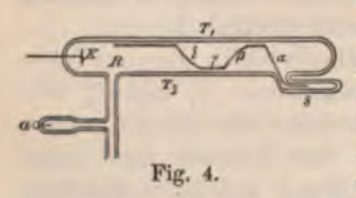


Fig. 4.

eine Funkenstrecke vor der Anode, so geht, da gleichsam die + Electricität nicht schnell genug durch die Kathode abfliessen kann, ein *Ladungsstrom* in die Verlängerung des Rohres *R*.

Berührt man an einer Stelle die Wand von *R*, so tritt gegenüber ein grünes Oval *a b c d* mit dem grünen Fleck *f* in der Mitte (Fig. 3) auf. Das dem Ladungsstrom entsprechende, von *a* kommende (schraffirte) positive Licht geht zum grossen Theil durch *f* nach *b*, zum Theil bewegt es sich längs der beiden grünen Grenzlinien *a c b* und *a d b*. Nähert man diesen den Finger von der Seite, so wird das grüne Licht der Begrenzung zur Seite gedrängt und gleichzeitig auch das positive Licht, bei einer Annäherung von *c* aus rückt die *c* zunächstliegende Grenze bis nach *f* hin, *f* selbst ändert seine Lage nur wenig.

1) W. Spottiswoode u. Moulton, Beibl. 7. p. 125.

Die bei *c* und *d* auftreffenden Kathodenstrahlen entsprechen daher Ladungen der Wand an der Berührungsstelle, die von dem positiven Licht von *c* und *d* aus zu ihr hingehen, *f* dagegen solchen, die von *f* hingehen.

Der Ladungsstrom ist gegen angenäherte Leiter sehr empfindlich. Werden an drei Stellen T_1, T_2 und T_3 Leiter gebracht, so nimmt die Lichtlinie $\alpha\beta\gamma\delta$ die Gestalt Fig. 6 an. An der nach der Anode zugekehrten Seite biegt die Lichtlinie plötzlich um, während sie an der abgekehrten Seite allmählich ihre Richtung ändert, an den Stellen der plötzlichen Umbiegung tritt besonders hell grünes Fluorescenzlicht auf. Da wo an das Rohr Seitenröhren angesetzt sind, wie bei *s*, tritt aus ihnen ein schmales Lichtbündel aus; es geht entgegengesetzt dem in ihm verlaufenden Ladungsstrom, wie Versuche mit dem Magneten zeigten. Da wo es auf die Wand trifft, entsteht helles Fluorescenzlicht, in hohem Grade ist es angenäherten Leitern gegenüber empfindlich. Derartigen Entladungsformen entsprechen gewissen von Spottiswoode und Moulton[1]) und von Elster und Geitel[2]) untersuchte Erscheinungen.

V. *Ringfiguren* treten auch bei gewöhnlichen Entladungsröhren mit inneren Electroden auf, wenn sie auch dort schwieriger nachzuweisen sind.

Fig. 5.

Ein Rohr (Fig. 5) von 2 cm Durchmesser hatte eine kreisförmige Kathode.

Bei hinlänglicher Verdünnung trat ein sehr begrenztes feines Kathodenstrahlenbündel aus ihr aus, aber auch an Stellen, wo dieses in der Nähe der Kathode die Rohrwand *nicht* traf, leuchtete dieselbe hellgrün.

Legte man Stücke von Glasröhren *r* so in das Rohr, dass von ihnen Schatten *s* auf der Rohrwand entstanden, so liess sich aus deren Länge etc. leicht nachweisen, dass sie von der Mitte der Kathode ausgingen.

Dass diese Kathodenstrahlen nicht einen Vollkegel, sondern einen Hohlkegel bilden, ergab sich, wenn man sie mit einem Magneten so ablenkte, dass sowohl die nach oben, wie die nach unten gehenden auf dieselbe Rohrwand geworfen

1) Spottiswoode u. Moulton, l. c.

2) J. Elster u. Geitel, Wied. Ann. 56. p. 733. 1896.

wurden, auf ihr zeigte sich dann ein grüner Ring; mit einem hellen Punkt in der Mitte, der den gewöhnlichen Kathodenstrahlenbündel entspricht.

VI. Aus dem gleichzeitigen Auftreten eines centralen Strahlenbündels und von Strahlenkegelmänteln erklären sich die sonst so sonderbar erscheinenden Schattenveränderungen, die man beobachtet, wenn man die von einer Kathode ausgehenden Strahlen der Wirkung eines Magnetpoles aussetzt, der sich unter der Kathode befindet.[1])

VII. Aus den obigen Versuchen geht hervor, dass, wenn oscillatorische Entladungen in einem Gase vorhanden sind, die Kathodenstrahlen in vielen Fällen einen Kegel- oder Cylindermantel bilden, also gleichsam auseinander gedrängt werden. Anzunehmen, dass dies auf einer Wechselwirkung der Kathodenstrahlen aufeinander beruht, scheint nach dem sonstigen Verhalten derselben nicht statthaft. Dagegen erklären sich diese und manche andere Erscheinungen unter folgenden Annahmen: 1. Die in einem verdünnten Gase verlaufenden Oscillationen werden in derselben Weise an dessen Oberfläche gedrängt wie bei einem Metall. In der That entstehen in Kugeln und Cylindern[2]), die mit einem verdünnten Gas gefüllt sind, in einem Hochfrequenzfeld leuchtende Hohlkugeln und Hohlcylinder. Dass diese mit ihrer äusseren Begrenzung nicht bis an die Glaswände heranreichen, beruht auf der Ausbildung eines dunklen Kathodenraumes an den letzteren.

2. Die Kathodenstrahlen treten in der *Richtung* aus der Grenzfläche zwischen einem festen Körper und einem Gase aus, in der die die Oscillationen erzeugenden Ströme die Grenzfläche durchsetzen. Die Richtung der Ströme ist durch die Lage der Leiter bedingt, welche die Electricität zuführen.

In Luft von Atmosphärendruck steht die Richtung der Oscillationen senkrecht zu der Oberfläche des betreffenden Leiters, haben wir daher an eine Glaskugel eine Metallkugel gelegt, so treten die Kathodenstrahlen im wesentlichen senkrecht zu der Oberfläche der letzteren aus und nicht zu derjenigen der Glaskugel. Dass der Oeffnungswinkel des Kathoden-

---

1) Fleming, Electrician **38.** p. 302. 1897; Beibl. **21.** p. 361. 1897.

2) H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. **50.** p. 226 und 251. 1893.

strahlenkegels nur eine bestimmte Grösse erreicht, liegt daran, dass bei grösseren Winkeln der Abstand zwischen der Oberfläche der Metallkugel und derjenigen des Gases zu gross werden würde, als dass eine Anregung des Gases stattfinden könnte. Dieser Abstand ist bei stärkerer Krümmung der Metallkugel schon bei einem kleineren Oeffnungswinkel erreicht als bei geringeren.

Ist das Metall von verdünntem Gase umgeben, so können die sich um die Kathode entwickelnden dunkeln Räume bewirken, dass die Richtung des Eintritts des Stromes in die Kathode nicht mehr die senkrechte, sondern eine wesentlich andere wird. Dann treten auch die Kathodenstrahlen nicht mehr senkrecht an der Kathode aus; dies ist z. B. bei Hohlkathoden der Fall, wie Goldstein[1]) schon 1870 nachwies. Auch die bei äusserer Ableitung entstehenden dunkeln Räume können ähnlich wirken.

Die behandelten Erscheinungen sind also eine Folge von Vorgängen in den die Kathodenstrahlen auslösenden electrischen Bewegungen und nicht in den Kathodenstrahlen selbst.

---

1) E. Goldstein, Berl. Monatsber. 22. Jan. 1870 p. 117; Wiedemann's Electricität 4. A. p. 481.

(Eingegangen 31. Juli 1897.)

8. *Zur Demonstration des gegenseitigen Einflusses zweier Funkenstrecken;* *von Joseph Irén Károly.*

H. Hertz hat im Jahre 1887 bemerkt, dass die ultravioletten Strahlen die electrische Funkenentladung beeinflussen; seine hierher gehörigen Versuche — der gegenseitige Einfluss der activen und passiven Funkenstrecken — bewies er mit zwei Inductorien und einem gemeinsamen Interruptor, welche in ein und demselben Stromkreis eingeschaltet sind.[1]) Die Richtigkeit seiner Versuche bewiesen E. Wiedemann und H. Ebert mit einer anderen Zusammenstellung[2]); ausserdem fanden sie, dass die ultravioletten Strahlen nur auf die Kathodenstrahlen von Einfluss seien.

Hallwachs[3]) bemerkte sogar, dass die Wirkung der Strahlen nicht nur auf die Funkenentladung beschränkt sei, sondern auch anderen Einfluss bewirke; so zeigte er z. B., dass eine negativ beladene Zinkplatte von ultravioletten Strahlen betroffen, sich in die Luft langsam entladet, und sogar eine schwache positive Ladung annimmt.

Seit dieser Zeit beschäftigten sich mehrere Physiker mit dem oben erwähnten Einflusse der ultravioletten Strahlen; zuletzt schrieb E. Warburg eine Abhandlung darüber[4]); J. Klemenčič theilte in demselben Jahre eine sehr einfache experimentale Zusammenstellung zur Demonstration des gegenseitigen Einflusses der zwei Funkenstrecken mit.[5])

Diese letztere Mittheilung bewog mich zur Mittheilung der Resultate meiner Versuche, welche ich seit Jahren in dieser Richtung beobachtete.

Zum Beweis, auf welche Art sich die derartigen electrischen Wellen in der Erde verbreiten, verfertigte ich vier

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 983.
2) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 241. 1888.
3) Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 301. 1888.
4) E. Warburg, Wied. Ann. **59.** p. 1. 1896.
5) J. Klemenčič, Wied. Ann. **59.** p. 63. 1896.

genau gleiche runde Platten aus Zinkblech von 60 cm Durchmesser und 0,1 cm Dicke, welche auf Glassäulen ruhten; an eine jede Platte löthete ich einen 18,5 cm langen und 0,5 cm dicken Kupferdraht; die Enden dieser Drähte versah ich mit Messingkugeln von verschiedener Grösse (von 1, 2, 3, 4 cm Durchmesser), welche zur Herstellung der Funkenstrecken als Entlader dienten; jedoch benutzte ich nicht nur runde, sondern auch andersförmige Entlader (ovale, schwachspitzige und nadelspitzige).

Zwei der vier so hergestellten Platten verband ich mit einem grossen Inductor — Primärerreger — (zur Herauslockung der activen Funken), welcher von 8 Bunsenelementen betrieben wurde. Die anderen zwei Platten stellte ich mit den ersteren parallel von diesen auf 25 cm entfernt (Secundärerreger zur Herauslockung der passiven Funken) und brachte dieselben mit 3 cm tief in die Erde im Garten des Institutes vergrabenen durch einen 120 m langen und 0,1 cm dicken Kupferdraht in Verbindung. (Fig. 1.)

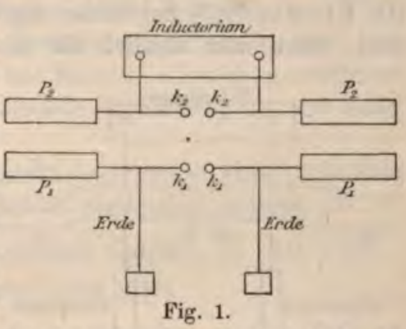


Fig. 1.

Die Platten P_2 mit den Kugeln k_2 bilden den Primärerreger; die Platten P_1 mit den Kugeln k_1 bilden den Secundärleiter. Zwischen k_2 ist die primäre (6 cm), zwischen k_1 die secundäre Funkenstrecke; die Entfernung k_2 und k_1 beträgt 25 cm.

Ich kam nun in Bezug des gegenseitigen Einflusses der zwei Funkenstrecken zu folgenden Ergebnissen:

Wenn ich die zur passiven Funkenstrecke dienenden Kupferdrähte entweder mit Kugeln, oder mit ovalen, schwach gestumpften, ja sogar mit nadelspitzigen Entladern versah, so bemerkte ich in allen Fällen den gegenseitigen Einfluss der activen und passiven Funkenstrecken ganz genau, wenn ich während der Wirkung der activen Funken zwischen die zwei Funkenstrecken eine Glasplatte stellte, und die secundäre Funkenstrecke so weit auseinander zog, dass fast gar keine Funken übersprangen; entfernte ich aber die Glasplatte, welche die ultraviolette Strahlung absorbirte, so stellten sich dieselben sofort ein; es fiel mir sogar ungemein auf, dass man den

gegenseitigen Einfluss, falls zur secundären Funkenstrecke ein nadelspitziger oder ein einfach spitziger Entlader diente, ebenso, wenn nicht auffallender, beobachten konnte.

Während Hertz[1]) bemerkte, dass der gegenseitige Einfluss bei spitzigen Entladern viel geringer sei, als bei runden; ja er sogar bei langen zickzackförmigen Funken gar keine Empfänglichkeit wahrnahm, so kam ich bei meinen öfter wiederholten Experimenten immer zu solchen Beobachtungen, welche mir von der Form der Entlader völlig unabhängig schienen.

Aber bei der secundären Funkenstrecke mit Spitzen (seien sie stumpf oder nadelspitzig) bemerkte ich nicht, was Hr. Klemenčič[2]) bei seiner eigenen Construction wahrnahm: dass, wenn man nämlich die secundäre Funkenstrecke unter dem Einflusse der Belichtung durch den primären Funken so weit auseinander zieht, dass in ihr keine Funken erscheinen, so scheinen dieselben sofort aufzutreten, sobald man zwischen die beiden Funkenstrecken eine Glasplatte legt, welche die ultravioletten Strahlen absorbirt.

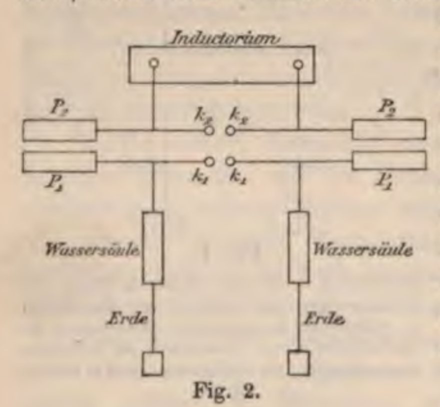


Fig. 2.

Noch schöner kann man den von mir beobachteten gegenseitigen Einfluss der zwei Funkenstrecken bemerken, wenn wir zwei Glasröhren (von 50 cm Länge und 1 cm Dicke) mit Wasser füllen und in eine jede den zur Erde führenden Kupferdraht einschalten; die Funken der passiven Strecke sind in diesem Falle viel grösser und die oben erwähnte Erscheinung ist bedeutend auffallender, besonders bei den spitzigen Entladern. (Fig. 2.)

Es ist erwähnenswerth, dass bei beiden von mir so angestellten Versuchen die Annäherung der Hand an die Platten der passiven Funken auf die Funken selbst von gar

1) H. Hertz, l. c.
2) J. Klemenčič, l. c.

keinem Einflusse ist; wenn aber eine dieser Platten (nämlich der passiven Funken) weder direct mit der Erde, noch indirect mit der eingeschalteten Wassersäule, welche zur Erde führt, in Berührung steht, d. h. wenn sie frei steht, dann hört der gegenseitige Einfluss der Funken sofort auf, und sogar die passiven Funken verschwinden, wenn wir der freistehenden Platte mit der Hand näher kommen.

Wenn beide Platten freistehen, also weder mit der Erde, noch mit der zwischen der Erde und der der Platte eingeschalteten Wässersäule verbunden sind, und zur Funkenstrecke Kugeln dienen, dann erhalten wir keine Funken, falls wir mit der Hand den secundären Platten näher kommen.

Sind aber die secundären Entlader spitzenförmig, dann hört die Wirkung bei Annäherung der Hand in allen oben erwähnten Fällen auf. (Directe oder indirecte Verbindung mit der Erde, oder ganz freie Stellung.)

Den gegenseitigen Einfluss haben nun so das Licht, wie die Intensität der activen Funken hinlänglich gezeigt.

Grosswardein, Physikalisches Cabinet, im Mai 1897.

(Eingegangen 6. Mai 1897.)

9. *Ueber die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen bei 0° C.; von C. Dieterici.*

---

1. Die Beobachtungen, welche im Folgenden mitgetheilt werden, sind ausgeführt in dem Wunsche, neues experimentelles Material für die Theorie der Lösungen zu gewinnen. Es ist bekannt, dass die Erscheinungen der electrolytischen Leitung der Lösungen zur Annahme einer Dissociation des gelösten Körpers drängen und es kann nicht bezweifelt werden, dass diese Annahme das bisher beste Bild von dem electrischen Vorgange bietet. Die ältere Clausius-Williamson'sche Hypothese nahm die Dissociation als eine vorübergehende an, die neuere von Arrhenius als eine dauernde, welche nicht nur für den electrischen Bewegungszustand, sondern auch für die dauernden Gleichgewichtszustände, die Gefrierpunktserniedrigung und Dampfspannungsverminderung, in gleicher Weise bestimmend ist. Der „Dissociationsgrad" wächst nach der neueren Theorie mit zunehmender Verdünnung der Lösung entsprechend der Zunahme der molecularen electrischen Leitfähigkeit und lässt sich aus dieser für jeden Verdünnungsgrad berechnen. Andererseits nimmt man für die verdünnten Lösungen der Nichtelectrolyte die von Raoult rein empirisch ermittelten Gesetze der Dampfspannungs- und Gefrierpunktsverminderung als streng gültige Naturgesetze an und berechnet aus den Abweichungen, welche die Gefrierpunktsdepressionen der Lösungen der Electrolyte gegen die normale zeigen, dieselbe Dissociation. Die erste Tabelle von Arrhenius ergab im wesentlichen eine überraschend gute Uebereinstimmung des auf so verschiedenen Wegen berechneten Dissociationsgrades. Die Berechnung von Arrhenius benutzte nur die Gefrierpunktsdepressionen, nicht die Dampfspannungsverminderungen, weil nur für erstere genügendes experimentelles Material vorlag. Beide Erscheinungen unterliegen aber nach Raoult denselben Gesetzen.

Das Merkwürdige der Dissociationshypothese liegt darin, dass sie ein dynamisches und ein statisches Phänomen in

Parallele setzt. Denn in dem Vorgang der electrolytischen Leitung sehen wir nach unseren bisherigen Anschauungen einen gerichteten Bewegungsvorgang der Ionen durch die Flüssigkeit hindurch, in dem Gleichgewichtszustande zwischen Flüssigkeit und ihrem Dampfe aber nach den Anschauungen von Clausius einen durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bedingten Gleichgewichtszustand zwischen der ungeordneten molecularen Wärmebewegung der Flüssigkeit und der des Dampfes. Es ist ausserordentlich schwer, sich eine Vorstellung davon zu bilden, wie einerseits die Oberflächenspannung auf die Wanderung der Ionen wirken soll und wie andererseits die gerichtete Bewegung der Ionen auf die ungeordnete Wärmebewegung der lösenden Flüssigkeit von Einfluss sein soll.

Indessen waren die Thatsachen, auf welche sich die Hypothese von Arrhenius stützte, nicht wegzuleugnen, und es entstand in der Folge eine grosse Zahl von Arbeiten, die alle anzuführen kaum möglich ist, welche die Hypothese strenger zu bestätigen suchten. Alle diese Arbeiten gingen darauf aus, die von der Dampfspannungsverminderung abhängige Gefrierpunktserniedrigung an verdünnten Lösungen zu beobachten und es ist nicht zu verwundern, dass diese Beobachtung bevorzugt wurde, denn hier war die thermometrische Methode gegeben, es handelte sich nur darum, sie mit möglichster Exactheit auszuführen. Es ergab sich jedoch, dass die exacte Ausführung auf Schwierigkeiten stiess. Die Beobachtungen von H. C. Jones[1]), welche die schlagendste Bestätigung der Hypothese von Arrhenius ergaben, sind heute wohl als fehlerhaft anerkannt, nachdem erst von verschiedenen Seiten Bedenken geäussert waren, dann von Nernst und Abegg[2]) das Verfahren der Gefrierpunktsbeobachtungen kritisch untersucht wurde, und endlich auch Hr. Ostwald, in dessen Laboratorium die Arbeiten von Jones entstanden sind, im Jahre 1894 die Methode der Gefrierpunktsbestimmungen als nicht genügend ausgearbeitet bezeichnet hat.[3]) Auch die Beobachtungen von

1) H. C. Jones, Ztschr. f. physik. Chem. **11.** p. 110. 1893 und **12.** p. 623. 1893.

2) Nernst und Abegg, Gött. Nachr. Heft 2. 1894.

3) M. Wildermann, Ztschr. f. physik. Chem. **15.** p. 337—364. 1894.

M. Wildermann[1]) und von P. B. Lewis[2]) sind mehrfach in Zweifel gezogen und erst die neueren Arbeiten von Loomis[3]) und von Ponsot[4]) ergeben insofern übereinstimmende Resultate, als im allgemeinen die moleculare Gefrierpunktsdepression bis zu Verdünnungen von etwa 0,1 normal, sowohl bei Electrolyten, wie bei Nichtelectrolyten mit der Verdünnung abnimmt, nicht zunimmt, wie man es nach der Zunahme der electrischen Leitfähigkeit im Sinne der Hypothese von Arrhenius erwarten müsste. Unterhalb der angegebenen Verdünnung ist bei Electrolyten von beiden Beobachtern eine kräftige Zunahme der molecularen Gefrierpunktsdepression beobachtet, welche als Bestätigung der Hypothese von Arrhenius aufgefasst werden kann.

Die vorstehende kurze Uebersicht des in dieser Frage vorliegenden Beobachtungsmateriales lehrt, dass trotz der grossen Mühe und Sorgfalt, welche von allen Beobachtern auf die Ausführung der Gefrierpunktsbestimmungen verwendet ist, diese doch noch nicht eine endgültige Entscheidung über die Zulässigkeit der Hypothese von Arrhenius erbracht hat.

Es entsteht daher der experimentellen Forschung die Aufgabe, zu versuchen, ob oder inwieweit die angeregte Frage durch Beobachtung der Dampfdruckverminderungen verdünnter Lösungen einer Entscheidung entgegengeführt werden kann.

Dies war die eine Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit, daneben bewogen mich noch theoretische Ueberlegungen. In neuerer Zeit hat Hr. W. Voigt[5]) in viel umfassenderer Weise eine kinetische Theorie idealer Flüssigkeiten angebahnt, als es vorher Stefan, G. Jäger und auch ich selbst versucht hatten. Ich wünschte für gewisse Consequenzen kinetischer Ueberlegungen Beobachtungsmaterial zu schaffen.

2. Die theoretische Beziehung, welche sich durch rein thermodynamische Betrachtungen zwischen den Dampfspan-

---

1) M. Wildermann, l. c.

2) P. B. Lewis, Ztschr. f. physik. Chem. **15.** p. 365—385. 1894.

3) Loomis, Wied. Ann. **51.** p. 500—524. 1894; **57.** p. 495—520. 1896; **60.** p. 523—547. 1897.

4) Ponsot, Recherches sur les congélations. Gauthier et Villars, Paris 1896.

5) W. Voigt, Gött. Nachr. Heft 4. 1896; Heft 1. 1897.

nungen wässeriger Lösungen und den Gefriertemperaturen aufstellen lässt, ist gegeben durch die Gleichung[1])

$$R\vartheta_0 . ln\frac{p_w}{p_s} = J\cdot\left\{(S_0 + v_0)\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2}(c_w - c_e)\vartheta_0\cdot\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right)^2 + \frac{1}{3}(c_w - c_e)\vartheta_0\cdot\left(\frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'}\right)^3 \ldots\right\},$$

worin R die Gasconstante des Wasserdampfes = 47,095 g m/°C., ϑ_0 die absolute Gefriertemperatur des reinen Wassers = 273° C., ϑ' diejenige der Lösung, p_w die Dampfspannung des reinen Wassers bei 0° C. = 4,62 mm Hg, p_s diejenige der Lösung bei gleicher Temperatur bedeutet, ferner S_0 die Gefrierwärme des reinen Wassers = 79,87 mittl. Cal. ist, c_w und c_e die specifischen Wärmen des Wassers und des Eises $(c_w - c_e)$ = 0,475 Cal., J das mechanische Wärmeäquivalent = 431,5 g m/cal. und endlich v_0 die Verdünnungswärme der Lösung bei 0°.

Aus dieser Gleichung lassen sich, wenn die Dampfspannungen von Lösungen bei 0° C. gegeben sind, ihre Gefrierpunkte berechnen; umgekehrt ist die Berechnung umständlicher. Nimmt man das Raoult'sche Gesetz in seiner ersten Fassung an, dass die Dampfspannungsverminderung eines Nichtelectrolyten proportional ist der Zahl der gelösten Molecüle S und umgekehrt proportional der Zahl der lösenden, also für Wasser

$$\frac{p_w - p_s}{p_w} = c\,\frac{S}{W},$$

so folgt, wenn man die Constante c gleich Eins setzt, für die von Raoult definirte wässerige Normallösung $S : W = 1 : 55,555$ und $p_w - p_s = 0,0832$ mm Hg bei 0°; und wenn man ferner annimmt, dass diese Lösung eine Verdünnungswärme $v_0 = 0$ hat, so muss die Gefrierpunktsverminderung 1,845° C. betragen. Sie ist der Dampfspannungsverminderung nicht mathematisch genau, aber für alle praktischen Fälle ausreichend genau proportional, für 0,1 Normallösung von der Dampfspannungsverminderung 0,00832 mm Hg bei 0° würde die Gefrierpunktsdepression 0,1857° C. sein, also sehr nahe gleich dem zehnten Theile der ersteren.

Der auf der linken Seite der Gleichung stehende Ausdruck ist ganz allgemein die Arbeit, welche die Gewichtseinheit eines beliebigen Gases leisten kann, wenn es sich isotherm vom

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 52. p. 263—274. 1894.

Druck p_w zum Druck p_s dilatirt und weil man den Wasserdampf bei niedrigen Temperaturen als ideales Gas ansehen kann, so stellt derselbe Ausdruck auch die Arbeit dar, welche die Gewichtseinheit Wasser bei jedem isothermen reversiblen Vorgang leisten kann, wenn es von reinem Wasser von der Dampfspannung p_w zur Lösung von dem Drucke p_s übergeht, gleichgültig ob wir, um diese Arbeit in Erscheinung treten zu lassen, eine Dampfmaschine benutzen, in deren Kessel reines Wasser, in deren Condensor die Lösung sich befindet, oder eine Diffusionszelle, welche dieselbe Arbeit als osmotische giebt, oder endlich eine galvanische Concentrationszelle, welche dieselbe Energie in electrische Arbeit umsetzt. Darum ist jener Ausdruck in Nernst's Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen von fundamentaler Bedeutung; er ist in der That die einzige Brücke, welche zu den electrischen Phänomenen herüber führt, sagt aber, wie alle aus Energiebetrachtungen abgeleiteten, nichts über die Mechanik des Vorganges aus.

Wie man aus dem Vorstehenden ersieht, bestimmen daher die Dampfspannungen der Lösungen alle diese Erscheinungen und daher ist es theoretisch übersichtlicher, diese zu bestimmen, nicht den Gefrierpunkt. Der Grund, warum dieser Weg bisher nicht eingeschlagen ist, ist einfach der, dass es an einer Methode mangelte, welche die geringen Druckdifferenzen verdünnter wässeriger Lösungen gegen reines Wasser zu messen gestattete. In der That bildete die Ausarbeitung der Beobachtungsmethode die Hauptschwierigkeit der im Folgenden mitgetheilten Beobachtungen.

Es ergiebt sich, dass man sehr wohl Druckmesser construiren kann, welche einen Druck von 0,001 mm Hg, ja auch den zehnten Theil dieser Grösse noch mit Sicherheit zu messen erlauben, dass aber bei der Anwendung dieser auf die Messung von Dampfspannungsdifferenzen andere Versuchsunsicherheiten auftreten, welche eine so grosse Empfindlichkeit des Druckmessinstrumentes illusorisch machen und die ganze Methode wesentlich beschränken.

3. Die Methode der Messungen lehnt sich unmittelbar an diejenige an, welche ich schon früher[1]) bei Messung der Dampf-

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 50. p. 47—87. 1893.

spannung concentrirter wässeriger Lösungen bei 0° benutzt habe. In beistehender Skizze, Fig. 1, ist sie schematisch wiedergegeben.

Es seien *i* und *a* zwei parallel geführte Glasrohre von etwa 1,5 cm lichter Weite. Das eine, *i*, führe in das Innere einer Luftpumpenglocke, ende hier in einem Trichter, der eben abgeschliffen und mit einer elastischen Membran luftdicht verschlossen ist. Das andere Rohr *a* führe ebenfalls von aussen in die Luftpumpenglocke, auf welche oben eine starke plane Glasscheibe luftdicht aufgekittet ist. Die elastische Membran trennt dann einen inneren von einem äusseren Raum, und die Dimensionen sind so gewählt, dass beide Räume gleiche Volumina haben.

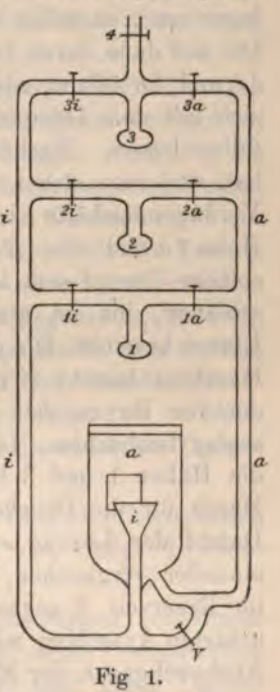


Fig 1.

Die beiden Rohre *i* und *a* sind durch drei rechtwinkelig angeblasene Rohre verbunden und jedes dieser Querrohre enthält zwei barometrische Verschlüsse[1]), welche in der schematischen Figur als Hähne gezeichnet sind, und je ein Reservoir, welches durch einen Schliff angesetzt ist. Die in der Zeichnung links liegenden *i*-Hähne vermitteln die Verbindung der Reservoire zum inneren Dampfraum, die rechts liegenden *a*-Hähne zum äusseren. Die Reservoire befinden sich also wie die Glühlampen einer Lichtleitung in Parallelschaltung.

Das kurze mit Barometerverschluss versehene Verbindungsrohr *V* ist zunächst nicht wesentlich, es dient dazu, den inneren und äusseren Raum kurz vor und hinter der elastischen Membran in Verbindung zu setzen. Es seien ferner Vorkehrungen getroffen, die Einstellung, welche die Membran bei einer Druckdifferenz zwischen dem inneren und äusseren Raume annimmt, mit Hülfe von Fernrohr, Spiegel und Scala abzulesen, endlich dient eine selbstthätige, an das Rohrsystem mit Hülfe einer

1) C. Dieterici, Wied. Ann. **50**. p. 53. 1893.

Kundt-Warburg'schen Feder angesetzte Quecksilberluftpumpe dazu, den ganzen Apparat zu evacuiren. Das ganze Rohrsystem ist ein für alle Mal fest aneinander geblasen, auf einem passenden Gestell gelagert und auf einem erschütterungsfreien Pfeiler aufgestellt.

Denkt man sich die in einem Bade constanter Temperatur 0° befindlichen Reservoire 1, 2, 3 beschickt mit Wasser (w), bez. einer willkürlich gewählten Standardlösung (s) und einer Lösung (x), deren Dampfspannung gemessen werden soll, so kann man, nachdem die Pumpe den Apparat luftleer gemacht hat und dann durch den Pumpenhahn abgehängt ist, die Hähne $1i$ und $1a$ öffnen, also den äusseren und inneren Dampfraum sich mit dem Dampfe des reinen Wassers des Reservoires 1 füllen lassen. Nachdem man genügend lange Zeit gewartet hat, und man sicher ist, dass die im Reservoir 1 entstandene Verdunstungskälte sich ausgeglichen hat, schliesst man den Hahn $1a$ und öffnet $2a$. Dann wird aus dem äusseren Raume solange Dampf sich auf der Lösung s im Reservoir 2 niederschlagen, bis im äusseren Raume die Dampfspannung der Lösung herrscht. Die den äusseren vom inneren Raum trennende Membran baucht sich entsprechend der Druckdifferenz aus, der von ihr regierte Spiegel lässt einen gewissen Scalenausschlag beobachten. In derselben Weise giebt auch, wenn man die Hähne 1 und 3 benutzt, der beobachtete Ausschlag ein Maass für die Druckdifferenz von reinem Wasser gegen den Dampf der Lösung x, und endlich kann man 2 und 3 miteinander vergleichen, also die Druckdifferenz der Lösung s im Reservoir 2 gegen die Lösung x in 3 durch den beobachteten Ausschlag messen. Wenn, wie vorauszusetzen ist, die Ausbauchungen der Membran, also auch die Scalenausschläge den Druckdifferenzen proportional sind, so muss stets sein

$$S_{w,s} = S_{w,x} + S_{x,s},$$

wenn S die Scalenausschläge beim Vergleich von $w:s$ bez. $w:x$ bez. $x:s$ bedeuten, und x eine Lösung ist, deren Concentration geringer ist, als die der Standardlösung s. Die Erfüllung dieser Gleichung bei jeder Beobachtung beweist das exacte Functioniren des Druckmessers.

Bezeichnet man mit π die Dampfspannungsdifferenzen zwischen den durch die Indices bezeichneten Flüssigkeiten, so ist

$$\pi_{w,x} = \frac{S_{w,x}}{S_{w,s}} \cdot \pi_{w,s} \text{ und } \pi_{x,s} = \frac{S_{x,s}}{S_{w,s}} \cdot \pi_{w,s},$$

d. h., es wird die Dampfspannungsdifferenz einer Lösung x gegen Wasser gemessen durch diejenige einer Standardlösung gegen Wasser, und wenn diese durch anderweitige Beobachtungen in mm Hg bekannt ist, also mit anderen Worten, wenn der Scalenwerth ermittelt ist, so kann die Druckdifferenz $\pi_{w,x}$ in mm Hg angegeben werden.

Die Versuchsanordnung bietet folgende Vortheile: die Differenzen der Dampfspannungen werden direct beobachtet, nicht aus der Differenz zweier Beobachtungen ermittelt; die Messung ist unabhängig von eventuell noch vorhandenen kleinen Luftmengen; sie ist ebenso unabhängig von Schwankungen der Zimmertemperatur, sofern diese nur höher ist als die Temperatur des Bades (0^0), in welchem die Reservoire enthalten sind; die Beobachtungen controlliren sich gegenseitig dadurch, dass stets die Summe zweier Ausschläge gleich dem dritten sein muss; endlich bietet die Constanz der Standarddruckdifferenz die Möglichkeit, zu beurtheilen, ob und in welchem Maasse es möglich ist, in den Reservoiren die constante Temperatur 0^0 herzustellen.

Von den einzelnen Apparatentheilen sind die Construction des Druckmessers und die Einrichtung des Bades der constanten Temperatur 0^0 zu beschreiben.

Druckmesser. Da nur die Dampfspannungen verdünnter wässeriger Lösungen, also von Lösungen, deren Concentration geringer ist als die der Normallösungen, oder deren Dampfdruckdifferenz gegen reines Wasser weniger als 0,2 mm Hg beträgt, zur Beobachtung gelangen sollten, so musste der Druckmesser so construirt werden, dass er mindestens 0,001 mm Hg sicher zu messen gestattete. In neuerer Zeit hat Hr. A. Töpler[1]) so geringe Drucke unter Anwendung einer Flüssigkeitslibelle beobachtet.

---

1) A. Töpler, Wied. Ann. **56.** p. 609—643. 1895.

Diese Methode war hier nicht anwendbar, weil man einen Einfluss der Sperrflüssigkeit auf den Wasserdampf befürchten musste; ich bin vielmehr bei der Methode stehen geblieben, die ich schon früher zu gleichem Zwecke, nach dem Vorgange von Röntgen, Kirchhoff, M. Wien u. a., angewendet habe, die Aneroidbarometermethode mit Spiegelablesung. Die Methode ist nur dem vorliegenden Zweck angepasst, die genauere Beschreibung der Mechanik der Spiegelübertragung findet sich in meiner früheren Arbeit.[1]) Kurz skizzirt ist sie im Folgenden: (vgl. Fig. 2).

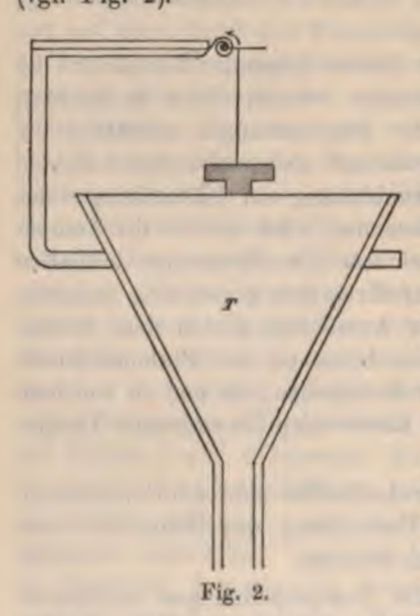


Fig. 2.

Von der Mitte der kreisrunden elastischen Membran führt ein dünnes Quarzfädchen zu einem mit aufgekittetem Spiegel versehenen Plättchen, welches auf einer feinen, in Steinlagern leicht laufenden Stahlaxe fest aufgelöthet ist. Die Axe wird wie die Unruheaxen unserer Taschenuhren durch eine feine umgeschlungene Unruhefeder stets nach der Richtung gezogen, welche der Zugrichtung des Quarzfädchens entgegen gerichtet ist. Das Fädchen ist also durch den sanften Zug der Unruhefeder stets gleichmässig gespannt; baucht sich die elastische Membran infolge eines inneren Ueberdruckes aus, so dreht die Unruhefeder die Axe und damit auch den Spiegel. Die Grösse der Drehung wird mit Fernrohr und Scala abgelesen. Die Spiegelübertragung ist von einem geschickten Uhrmacher noch feiner ausgeführt als die früher benutzte.

Besondere Schwierigkeiten verursachte die elastische Membran. Grosse gewellte Metallmembranen von 20 cm Durch-

1) C. Dieterici, l. c.

messer zeigten vermuthlich infolge von Beulen, welche durchspringen, überhaupt keine eindeutige Nulllage, waren also unbrauchbar; dünne Glimmerblättchen von 7 cm Durchmesser waren gegen äussere Temperaturschwankungen ausserordentlich empfindlich, und gaben deshalb unruhige Nulllagen. Auch diese wurden verworfen. Dünne Glasscheibchen von 7 cm Durchmesser und der Dicke der mikroskopischen Deckgläser, welche ich von Zeiss bezog, zeigten trotz sorgfältigsten Schutzes gegen Temperaturschwankungen auch unsichere Nulllage. Ich vermuthete, dass die Ursache dieser Unsicherheit darin zu suchen sei, dass der geringe Zug, welchen die Spiegelübertragung auf die Membran ausübte, eine elastische Deformation in dieser hervorrufe, welche wesentlich von der Temperatur abhinge. Die Mechanik der Spiegelübertragung wurde also verworfen, ein Probescheibchen eines Abbe-Fizeau'schen Interferenzapparates auf die Membran gekittet und mit Hülfe eines Abbe'schen Dilatometers die Verschiebung von Interferenzstreifen beobachtet. Es ergab sich dieselbe Unsicherheit der Nulllage, diese war also in der Natur der Membran begründet, nicht durch die Spiegelübertragung. So dünne Glasplättchen sind ja nicht völlig eben, sondern werden einzelne Wellungen haben, welche sich unregelmässig deformiren und dadurch die unsichere Nulllage verursachen. Ich kam auf den Gedanken, der Membran eine bestimmte Nulllage aufzuzwingen durch eine in ihrer Mitte angebrachte passende Belastung, und das hatte Erfolg und führte zur definitiven Construction des Druckmessers, bei welchem auch die inzwischen verworfene Spiegelübertragung wieder angewendet wurde (Fig. 2).

Ein aufrecht stehender Glastrichter T ist bis auf 7 cm oberen Durchmesser eben abgeschliffen, auf den Rand ein kreisrundes Glasscheibchen von gleichem Durchmesser und 0,08 mm Dicke aufgekittet, welches in der Mitte ein aufgekittetes Bleigewicht von 15 g trägt. In der Mitte dieses Gewichtes ist das Quarzfädchen befestigt, welches zum Spiegel führt und dessen Bewegungen beschränkt. Dieser Druckmesser I functionirte völlig exact, wenn der Ueberdruck von innen wirkte, also das die Membran belastende Gewicht ein wenig gehoben wurde; weniger gut in entgegengesetzter Richtung. Das ist aus mechanischen Gründen sehr wohl verständlich; er

wurde nur in der ersteren Richtung benutzt. Ferner konnte er nur gebraucht werden bis zu Drucken, welche gleich dem durch das Bleigewicht von aussen bewirkten Drucke waren, d. h. bis zu Drucken von nahezu 0,2 mm Hg. Innerhalb dieser Grenzen war der Druckmesser frei von elastischen Nachwirkungen und zeigte eine solche Empfindlichkeit, dass ein Scalentheil auf einer in 2,7 m entfernt aufgestellten Scala einem Ueberdruck von 0,003106 mm Hg entsprach, 0,1 Scalentheil konnte mit Sicherheit beobachtet werden. Die Nulllage war vorzüglich constant, sodass man mit Leichtigkeit schon allein durch feinere Scala und entsprechende Fernrohrvergrösserung die Empfindlichkeit noch hätte steigern können, ferner durch kürzeren Hebelarm der Spiegelübertragung. Es erwies sich indessen eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit aus anderen Gründen als unnöthig.

Um den Druckmesser I zu calibriren, wurde ein Druckmesser II benutzt, indem nur die Glasmembran mit einer gewellten Membran aus 0,15 mm dickem Neusilberblech, wie ich sie früher benutzte, vertauscht, alle übrigen Dimensionen aber ungeändert gelassen waren. Der Druckmesser II hatte nur etwa die halbe Empfindlichkeit des ersteren, aber infolge seiner grösseren Festigkeit konnten ihm ohne merkliche elastische Nachwirkung Ueberdrucke bis zu 2 mm Hg zugemuthet werden. Es konnten daher mit diesem Druckmesser II einerseits die Lösungen, welche mit Druckmesser I untersucht waren, noch einmal mit halber Empfindlichkeit beobachtet werden und daraus die relative Empfindlichkeit beider Druckmesser zu einander ermittelt werden, andererseits konnten aber auch die Dampfdruckdifferenzen beobachtet werden, welche concentrirtere Lösungen gegen reines Wasser zeigen und damit die absolute Empfindlichkeit des Druckmessers II erschlossen werden. Sie ergab sich zu 0,06388 mm Hg.

Das Bad constanter Temperatur 0° und die Reservoire waren in folgender Weise angeordnet und mit dem ganzen Apparate verbunden. An die Querrohre 1, 2, 3 des Apparates waren rechtwinkelig nach oben Rohre gleicher Weite angeblasen, welche zweimal umgebogen in Schliffen endeten, die unmittelbar nebeneinander lagen und vertical nach unten gerichtet waren. Die in die Schliffe passenden Stempel waren

an Glasröhrchen von 15 cm Länge und 5 mm lichetr Weite angeblasen, an deren anderes Ende je ein Fläschchen aus Platinblech angeschmolzen war. Diese Fläschchen hatten einen cylinderischen Theil von 3 cm Höhe, 1,2 cm Durchmesser und einen 3 cm langen Hals, der sich allmählich auf 5 mm verjüngte, dem Durchmesser der Glasröhrchen, an welche sie angeschmolzen waren. Die Platinfläschchen bildeten die eigentlichen Reservoire, sie hingen, wie Fig. 3 zeigt, unmittelbar nebeneinander in einer weiteren Glasflasche, in welcher von destillirtem Wasser ein Eismantel von etwa 1 cm Dicke erzeugt war, sodass dieser nur so viel mit destillirtem Wasser ausgefüllten Raum übrig liess, dass die drei Platinfläschchen eben gut Platz darin hatten. Zum Schutz gegen Wärmezufuhr von oben war noch ein Glasrohr auf den Hals der Glasflasche aufgesetzt, welches die Glasröhrchen 1, 2, 3 eng umschloss, oben gut mit Watte verschlossen. Das ganze war von einem weiteren Gefäss, ein Gemisch von unreinem Eis und Wasser enthaltend, umgeben, welches wie eine schwache Kältemischung wirkte, unter deren Einfluss der Eismantel von destillirtem Wasser langsam wuchs. Von Zeit zu Zeit musste dieser soweit abgeschmolzen werden, dass die Reservoire wieder Platz hatten.

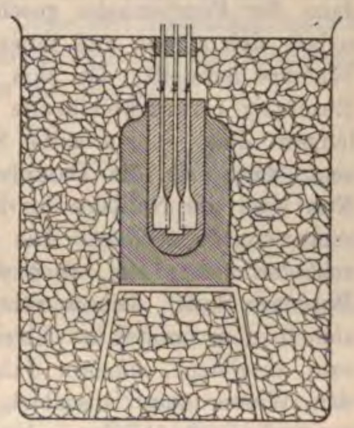


Fig. 3.

Das Bad constanter Temperatur wurde nicht, wie es bei den Gefrierpunktsbeobachtungen fast immer geschieht, umgerührt, sondern ruhig stehen gelassen. Von einem Umrühren befürchtete ich unregelmässige Entwickelung von Reibungswärme und damit inconstante Temperatur, andererseits mussten ja die Wandungen der ganz nahe nebeneinander liegenden Platinfläschchen infolge ihrer guten Wärmeleitung jede Temperaturdifferenz im Bade schnell ausgleichen.

4. Der Gang der Beobachtungen war folgender: die Reservoire wurden beschickt, Nr. 1 mit reinem destillirten Wasser,

welches durch Ausfrieren noch einmal gereinigt war, Nr. 2 mit der willkürlich gewählten Standardlösung, welche wie alle übrigen Lösungen mit demselben gereinigten destillirten Wasser auf der Waage hergestellt war, Nr. 3 mit der Lösung, deren Dampfdruck gemessen werden sollte.

Der Apparat wurde ausgepumpt, natürlich unter gleichzeitigem Abschluss der Reservoire, die nur vorübergehend zum Dampfraum hin geöffnet wurden, um die Luft austreten zu lassen. Darnach wurde der Apparat über Nacht stehen gelassen, am nächsten Morgen die Luft, welche die Lösungen noch abgegeben hatten, durch Nachpumpen herausgeschafft, dann der Pumpenhahn geschlossen und $1i$ und $1a$ geöffnet, sodass sich aussen und innen die Dampfspannung des reinen Wassers herstellt. Da sich aber beim Verdampfen das im Reservoir 1 zurückbleibende Wasser unterkühlt, muss man längere Zeit — eine halbe Stunde — warten, um sicher zu sein, dass sich die Dampfspannung von 0^0 hergestellt hat. Nun wird die Nulllage des Spiegels abgelesen, Hahn $1a$ geschlossen, $2a$ geöffnet. Die Membran und damit der Spiegel schlagen sofort aus, aber es findet ein langsames weiteres Wandern statt. Dieses rührt nicht daher, dass der Druck sich in dem immerhin vielverzweigten Röhrensystem so langsam ausgleicht, sondern daher, dass die Lösung, indem sie den Wasserdampf absorbirt, sich erwärmt und die Erwärmung erst allmählich an das Bad abgiebt. Nach einer halben Stunde ist die Temperaturconstanz erreicht, die Ablesung wird ausgeführt, Hahn $2a$ wieder geschlossen, $1a$ geöffnet, oder umgekehrt $1i$ geschlossen, $2i$ geöffnet, zugleich auch zur Beschleunigung des Druckausgleiches das Verbindungsrohr V geöffnet. Die Nulllage stellt sich sofort her, indessen wurde, um eine mögliche elastische Nachwirkung zu beobachten, die Ablesung der Nulllage erst nach 5 Min. vorgenommen. Die Nulllage ist oft während eines ganzen Tages auf 0,1—0,2 Scthl. constant. Ebenso wird Reservoir 2 mit 3 und 3 mit 1 verglichen. Jede Beobachtung wird dreimal wiederholt und die zusammengehörigen zum Mittel vereinigt. Nach Abschluss eines solchen Beobachtungssatzes wird dann Reservoir 3 abgenommen und mit der nächsten Lösung ausgespült, neu gefüllt und wieder angesetzt.

Bei diesem Wechseln füllte sich infolge Einfügung eines Hahnes an passender Stelle der Apparat nur theilweise mit Luft, die durch die Pumpe wieder fortgeschafft wurde. Im Reservoir 2 wurde die Standardlösung nur von Zeit zu Zeit erneuert, nicht täglich, seltener das Wasser im Reservoir 1. In derselben Weise verfährt man auch bei den Beobachtungen mit Druckmesser II zur Ermittelung des Scalenwerthes.

Die Berechnung der Versuche ist die denkbar einfachste: das unmittelbare Versuchsergebniss sind drei Scalenausschläge $S_{w,x}\, S_{x,s}\, S_{w,s}$ entsprechend den Dampfdruckdifferenzen Wasser gegen Lösung x, Lösung x gegen die Standardlösung s und Wasser gegen Standardlösung s. Diese drei Ausschläge müssen sich ergänzen, sie thun es wegen unvermeidlicher Ablesungsfehler nicht vollkommen, sondern die Gleichung

$$S_{w,x} + S_{x,s} = S_{w,s}$$

lässt einen gewissen „Widerspruch". Dieser Widerspruch ist unregelmässig positiv und negativ allerdings klein, im Durchschnitt kleiner als $\pm$ 0,2 Scthl. auf einen Gesammtausschlag von 20—25 Scthl. Die Kleinheit des Widerspruches kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass jede Beobachtung dreimal ausgeführt ist und 0,1 Scthl. mit Sicherheit beobachtet werden konnte.

Der Widerspruch wird zu gleichen Theilen auf die Ausschläge vertheilt, nicht der Grösse der Scalenausschläge proportional. Die so corrigirten Scalenausschläge werden zur weiteren Rechnung benutzt; es ist

$$\frac{S_{w,x}}{S_{w,s}} = \frac{\pi_{w,x}}{\pi_{w,s}} \text{ oder } \pi_{w,x} = \frac{S_{w,x}}{S_{w,s}} \cdot \pi_{w,s}$$

und selbstverständlich $\pi_{x,s} = \pi_{w,s} - \pi_{w,x}$. Sonstige Reduction der Scalenausschläge waren wegen ihrer Kleinheit nicht nöthig.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungsresultate enthalten; Tab. I enthält die mit dem feineren Druckmesser ausgeführten Beobachtungen und zwar in der ersten Columne die Concentrationen der Lösungen, welche mit Wasser verglichen wurden. Die Concentrationen sind gezählt nach der Raoult'schen Zählung, d. h. als Normallösung n gilt diejenige, welche die Grammmolekel des gelösten Körpers und 1000 g Wasser enthält, oder welche 1 g-Mol. des gelösten Körpers

und $1000/M_w = 55,55$ g-Mol. Wasser enthält (M_w = Moleculargewicht des Wassers = 18).[1]) Die zweite Columne enthält das durch den „Widerspruch“ corrigirte Beobachtungsresultat oder die Dampfspannungsverminderung π_x, gemessen durch die der Standardlösung π_s. Am Kopf jeder Tabelle ist die benutzte Standardlösung und ihr Ausschlag angegeben.

Die dritte Columne giebt die Dampfspannungsverminderungen in mm Hg unter Benutzung des Scalenwerthes, der durch die in Tab. II und III aufgeführten Beobachtungen ermittelt ist. Die vierte Columne endlich die sogenannte moleculare Dampfspannungsverminderung, also die beobachtete Dampfspannungsverminderung dividirt durch die Concentration der Lösung.

Tab. II dient dazu die Frage zu beantworten, wievielmal empfindlicher Druckmesser I ist, als Druckmesser II. Zu dem Zwecke enthält sie in der ersten Columne die Concentrationen in derselben Weise wie Tab. I, dann die Scalenausschläge, welche mit Druckmesser I bez. mit Durchmesser II beobachtet sind, durch Division der Scalenausschläge folgt die relative Empfindlichkeit des Druckmessers I zu II.

Tab. IIIa giebt die Beobachtungen wieder, welche zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Druckmessers II ausgeführt sind. Zu dem Zweck wurde zuerst reines Wasser mit

1) Neben der hier gebrauchten Concentration ist in den Arbeiten über die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen vielfach auch die Arrhenius'sche Concentration in Gebrauch. Arrhenius definirt als Concentration die Zahl von Grammmolekülen des gelösten Stoffes im Liter Lösung. Die so definirte Concentration ist nicht mehr wie alle sonstigen Gewichts- oder molecularen Concentrationen eine reine Verhältnisszahl, sondern eine benannte Grösse: Molecülzahl im Raume, ebenso wie die Zahl N der kinetischen Gastheorie. Die Arrhenius'sche Concentration ist eine Function der Temperatur; denn denkt man sich bei Zimmertemperatur eine Lösung hergestellt, welche p Grammmolecüle des gelösten Körpers im Liter enthält, so sind dieselben p Grammmolecüle bei 0° in einem Raume vorhanden, welcher um die thermische Volumencontraction der Lösung kleiner ist, als ein Liter. Die moleculare Concentration nach Raoult ist aus der Arrhenius'schen nur berechenbar, wenn die Temperatur der Herstellung der Lösung und das zugehörige specifische Gewicht bekannt ist. Einfacher und exacter verfährt man daher, wenn man die Raoult'sche Concentration beibehält; denn diese stützt sich lediglich auf die von der Temperatur unabhängigen Gewichtsverhältnisse.

einer etwa fünffach normalen Schwefelsäurelösung und einigen dazwischen liegenden Concentrationen verglichen, dann wurde das Wasser ersetzt durch die fünffach normale Schwefelsäurelösung und diese wiederum unter Einschaltung einer dazwischen liegenden Concentration, verglichen mit einer etwa neunfach normalen Lösung, endlich diese wiederum mit der Concentration ∞, der absoluten durch Phosphorsäureanhydrid bewirkten Trockne.

Es wurde also durch Einschiebung der Schwefelsäurelösungen passender Concentration die Druckdifferenz Wasser gegen vollkommene Trockne in drei Theile getheilt und diese einzeln beobachtet. Die Summe der drei Druckstufen giebt den Ausschlag, den der Druckmesser beim Ueberdruck der Dampfspannung des reinen Wassers gezeigt haben würde, wenn man ihn der Membran hätte zumuthen dürfen. Die Dampfspannung des reinen Wassers bei 0° ist bekannt gleich 4,62 mm Hg und damit ist die Empfindlichkeit des Druckmessers II bestimmbar.

Zugleich gaben diese Beobachtungen die Dampfdrucke der concentrirteren Schwefelsäurelösungen und damit eine Controlle meiner früheren Beobachtungen.[1]) Die neuen in Tab. IIIb zusammengestellten Resultate stimmen fast durchgängig mit den älteren vollkommen überein.

Tab. IV ist ebenso wie Tab. I angeordnet.

Tabelle I.

Druckmesser I. Empfindlichkeit 1 Scalentheil = 0,003106 mm Hg.

a) Phosphorsäurelösungen[2]) $M = 98$.

Standardlösung 0,4945 n H_3PO_4. Ausschlag 14,74 Scthl. = 0,0548 mm Hg.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0[3]) : 0,0964 n	0,175	0,0080 ± 0,0010	0,083 ± 0,010
0 : 0,2008	0,379	0,0174 ± 0,0010	0,086 ± 0,005
0 : 0,2937	0,594	0,0272 ± 0,0010	0,092 ± 0,003
0 : 0,4945	1	0,0458 ± 0,0010	0,092 ± 0,002
0 : 1,01	2,02	0,0924 ± 0,0010	0,091 ± 0,001

1) C. Dieterici, l. c.

2) Der Procentgehalt der benutzten Phosphorsäure wurde chemisch bestimmt.

3) Concentration 0 bedeutet reines Wasser.

b) Schwefelsäurelösungen[1]) $M = 98$.

Standardlösung = 0,4361 n H_2SO_4. Ausschlag 22,90 Scthl. = 0,0711 mm Hg.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0[2]) : 0,0542 n	0,110	0,0078 ± 0,0010	0,144 ± 0,018
0 : 0,0871	0,155	0,0110 ± 0,0010	0,127 ± 0,011
0 : 0,1088	0,221	0,0157 ± 0,0010	0,145 ± 0,009
0 : 0,1771	0,364	0,0253 ± 0,0010	0,143 ± 0,006
0 : 0,224	0,493	0,0351 ± 0,0010	0,156 ± 0,005
0 : 0,263	0,587	0,0418 ± 0,0010	0,159 ± 0,004
0 : 0,350	0,798	0,0555 ± 0,0010	0,159 ± 0,003
0 : 0,436	1	0,0711 ± 0,0010	0,167 ± 0,002
0 : 0,892	2,216	0,1576 ± 0,0010	0,177 ± 0,001

c) NaCl-Lösungen $M = 58,5$.

Standardlösung = 0,4543 n NaCl. Ausschlag 21,00 Scthl. = 0,0652 mm Hg.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,0732 n	0,136	0,0089 ± 0,001	0,121 ± 0,014
0 : 0,154	0,309	0,0202 ± 0,001	0,131 ± 0,007
0 : 0,294	0,661	0,0431 ± 0,001	0,146 ± 0,003
0 : 0,454	1	0,0652 ± 0,001	0,144 ± 0,002
0 : 0,964	2,178	0,1421 ± 0,001	0,147 ± 0,001

d) $CaCl_2$-Lösungen[3]) $M = 110,65$.

Standardlösung 0,4004 n $CaCl_2$. Ausschlag = 23,55 Scthl. = 0,0732 mm Hg.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,0494 n	0,111	0,0081 ± 0,001	0,164 ± 0,020
0 : 0,0997	0,204	0,0149 ± 0,001	0,149 ± 0,010
0 : 0,200	0,481	0,0352 ± 0,001	0,176 ± 0,005
0 : 0,400	1	0,0732 ± 0,001	0,178 ± 0,0025
0 : 1,001	[illegible]	0,2040 ± 0,001	0.204 ± 0,001

1) Der Pro[illegible] zur Herstellung der Lösungen benutzten Schwefel[illegible] [illegible]nisch bestimmt und das Ergebniss in [illegible]

2) [illegible] Wasser.

3) [illegible] Hrn. Prof. Dr. Seubert herge-stel[illegible] Salz genau ermittelt.

e) Rohrzucker[1]) $M = 342$.
Standardlösung wie in a).

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,116 *n*	0,1097	0,0078 ± 0,001	0,067 ± 0,008
0 : 0,255	0,280	0,0199 ± 0,001	0,078 ± 0,004
0 : 0,506	0,569	0,0405 ± 0,001	0,080 ± 0,002
0 : 0,991	1,229	0,0874 ± 0,001	0,088 ± 0,001

f) Dextrose[2]) $M = 180$.
Standard wie in a).

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,125 *n*	0,1175	0,0084 ± 0,001	0,067 ± 0,008
0 : 0,234	0,214	0,0152 ± 0,001	0,066 ± 0,004
0 : 0,494	0,531	0,0377 ± 0,001	0,076 ± 0,002
0 : 0,989	1,097	0,0781 ± 0,001	0,079 ± 0,001

g) Harnstoff[2]) $M = 60$.
Standard wie in a).

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,135 *n*	0,120	0,0085 ± 0,001	0,063 ± 0,007
0 : 0,269	0,241	0,0171 ± 0,001	0,064 ± 0,004
0 : 0,494	0,479	0,0341 ± 0,001	0,069 ± 0,002
0 : 0,996	0,991	0,0704 ± 0,001	0,071 ± 0,001

Tabelle II.

Vergleich von Druckmesser I und Druckmesser II.

Concentrationen	beobachteter Ausschlag		I : II
	Druckmesser I	Druckmesser II	
0 : 0,436 *n* H_2SO_4	22,89	11,17	2,049
0 : 0,892 *n* H_2SO_4	50,75	24,30	2,089
0 : 0,4945 *n* H_3PO_4	14,73	7,24	2,035
0 : 101 *n* H_3PO_4	29,60	14,88	1,990
0 : 0,4004 *n* $CaCl_2$	23,55	11,22	2,099
0 : 1,0007 *n* $CaCl_2$	65,66	32,76	2,005
0 : 0,4548 NaCl	21,00	10,17	2,065
0 : 0,964 NaCl	45,75	22,20	2,060
[illegible]: 0.996 Harnstoff	22,68	11,35	1,998
[illegible]ker	28,15	13,96	2,066

im Mittel I : II = 2,0406.

[illegible]xtrose und Harnstoff wurden mir von meinen hiesigen [illegible]ster Reinheit freundlichst zur Verfügung gestellt.

Tabelle IIIa.

Druckmesser II. H_2SO_4-Lösungen.

Concentrationen	Scalenausschlag	Concentrationen	Scalenausschlag
0 : 1,998 *n*	66,3	4,970 *n* : 6,947 *n*	120,6
1,998 *n* : 4,97	158,9	6,947 : 9,139	108,3
	Σ225,2		Σ228,9
0 : 2,949	109,2	4,970 : 9,139	229,2
2,949 *n* : 4,970	114,0	4,970 *n* : 9,139 *n*	im Mitt. 229,1
	Σ223,2		
0 : 4,970	223,9		
0 : 4,970 *n*	im Mitt. 224,1		

Concentrationen	Scalenausschlag
9,139 *n* : 15,778 *n*	177,1
15,778 : ∞[1]	99,5
	Σ276,6
9,139 : ∞	275,0
9,139 *n* : ∞	im Mitt. 275,8

$$0 : \infty = p_w = 4{,}62 \text{ mm Hg} = 224{,}1 + 229{,}1 + 275{,}8 = 729{,}0 \text{ Scthl.}$$

$$1 \text{ Scthl.} = \frac{4{,}62}{729{,}0} = 0{,}006338 \text{ mm Hg.}$$

Tabelle IIIb.

Concentrationen	Dampfdruckverminderung		Dampfspann.	Bemerkungen
	Scthl.	mm Hg	p	
0	0	0	4,62 mm Hg	
0,4361 *n*	11,17	0,0708	4,549	aus Tab. II
0,892	24,30	0,1540	4,466	aus Tab. II
1,998	65,7	0,4164	4,204	
2,949	109,6	0,6947	3,925	
4,970	224,1	1,420	3,200	
6,947	344,8	2,185	2,435	
9,139	453,2	2,872	1,748	
15,778	629,9	3,986	0,634	
∞	729,0	4,620	0	

1) Concentration ∞ bedeutet vollkommene Trockne durch Absorption des Wasserdampfes durch Phosphorsäureanhydrid.

Tabelle IV.

Druckmesser II. Scalenwerth = 0,006338 mm Hg.

Standardlösung 1,0016 *n* Zucker. Ausschlag 14,10 Scthl. = 0,0894 mm Hg.

a) Rohrzucker.

Concentrationen	$\frac{\pi_x}{\pi_s}$	π_x in mm Hg	π_m in mm Hg
0 : 0,193 *n*	0,152	0,0136 ± 0,001	0,076 ± 0,005
0 : 0,319	0,280	0,0250 ± 0,001	0,078 ± 0,003
0 : 0,604	0,572	0,0520 ± 0,001	0,085 ± 0,002
0 : 1,0016	1	0,0894 ± 0,001	0,089 ± 0,001
b) Harnstoff.			
0 : 0,230	0,160	0,0156 ± 0,001	0,068 ± 0,004
0 : 0,495	0,398	0,0356 ± 0,001	0,072 ± 0,002
0 : 0,998	0,818	0,0731 ± 0,001	0,073 ± 0,001

5. *Genauigkeit der Beobachtungen.* Vor der Besprechung der Resultate muss kritisch untersucht werden, auf welchen Grad der Genauigkeit dieselben Anspruch erheben können, bez. welche Fehler ihnen anhaften.

Erwähnt ist schon, dass weder Spuren von Luft oder anderer Gase im Dampfraum die Beobachtung beeinflussen konnten, noch auch Schwankungen der Zimmertemperatur. Es bleiben also als mögliche Fehler nur übrig: Concentrationsänderungen der Lösungen in den Reservoiren, unsicheres Functioniren der Druckmesser und Temperaturungleichheiten der Lösungen.

Der Einfluss der ersteren Fehlerquelle lässt sich berechnen, denn bei dem beschriebenen Verfahren füllte sich zuerst der gesammte äussere und innere Dampfraum mit Dampf des reinen Wassers. Der gesammte Dampfraum hat ein Volumen von rund 4 l, der äussere 2 l und ebenso der innere; zur Füllung des ganzen Raumes mit Wasserdampf vom Druck bei 0^0 $p = 4{,}62$ mm Hg sind demnach nöthig 0,02 g Wasser, das specifische Volumen des bei 0^0 gesättigten Wasserdampfes zu rund 200 l angenommen.

Von den 0,01 g Wasserdampf, welche die eine Hälfte des ganzen Dampfraumes erfüllt, wird dann von der Lösung der fünfundfünfzigste Theil absorbirt, wenn diese Lösung die Normallösung eines Nichtelectrolyten oder die Halbnormallösung eines Electrolyten ist, also rund 0,2 mg. Diese geringe Menge kann in der gesammten im Reservoir enthaltenen Lösungsmenge von etwa 3—4 g keine merkliche Concentrationsänderung bedingen. Allerdings schlägt sie sich zunächst nur auf der Oberfläche der Lösung nieder, diese zugleich erwärmend. Indessen war man ja doch schon wegen dieses thermischen Einflusses gezwungen, mindestens eine halbe Stunde mit der Ablesung zu warten und in dieser Zeit konnte auch die geringe niedergeschlagene Wassermenge in die Lösung diffundiren. Um sicher zu gehen, habe ich aber auch oft mehrere Stunden mit der Ablesung gewartet, ja fast stets über Nacht die Druckdifferenz bestehen lassen, denn das ist einer der grossen Vorzüge dieser Methode gegenüber den Gefrierpunktsbeobachtungen, dass man es hier mit einem stabilen, von der Zeit gänzlich unabhängigen Gleichgewichtszustand zu thun hat, nicht mit einem labilen, sich fortgesetzt ändernden. Ich habe nie eine Concentrationsänderung beobachten können.

Es bleibt also nur übrig der Fehler, welcher infolge des unsicheren Functionirens des Druckmessers entstehen könnte und derjenige, welcher von einer Temperaturungleichheit der Reservoire herrührt. Ueber den ersteren geben die „Widersprüche" der Beobachtungssätze Aufschluss und es zeigt sich, dass diese im Mittel kleiner sind als 0,2 Scthl., dass also die Druckmesser, soweit es die Ablesung überhaupt gestattet, völlig exact functionirten. Aus der Geringfügigkeit des „Widerspruches" darf man aber noch nicht schliessen, dass die drei in den Reservoiren enthaltenen Flüssigkeiten unter sich gleiche Temperatur haben; denn wenn eine derselben etwa das Wasser w im Reservoir 1 eine höhere Temperatur hat, als die Standardlösung s und die zu untersuchende x, so ist der Ausschlag S_{ws} zu gross, aber auch um denselben Betrag der Ausschlag S_{xw} und die Gleichung

$$S_{ws} = S_{wx} + S_{xs}$$

ist trotz ungleicher Temperatur erfüllt.

Indessen bieten die Beobachtungen die Möglichkeit, die Temperaturungleichheit der Reservoire zu ermitteln. Denn bei den Messungen an den Lösungen von Schwefelsäure, Zucker, Dextrose, Harnstoff ist stets dieselbe Schwefelsäurelösung (0,4361 n) als Standardlösung benutzt. Wenn die beiden Reservoire 1 und 2 stets genau gleiche Temperatur gehabt hätten, so musste für die Standarddifferenz innerhalb der Ablesungsfehler stets der gleiche Ausschlag auftreten. Das war nicht der Fall, sondern bei den 20 in Betracht kommenden Beobachtungssätzen lagen die Tagesmittel innerhalb der Grenzen 22,36 und 23,60 Scthl., im Mittel 22,90.

Daraus berechnet sich, dass der wahrscheinliche Fehler der an einem Tage beobachteten Standarddifferenz $\pm$ 0,237 Scthl. oder $\pm$ 0,000735 mm Hg beträgt. Da nun für die Bestimmung von π_x zwei solche Ausschläge in Betracht kommen, so ergiebt sich nach den Regeln der Fehlerrechnungen, dass die Grösse π_x mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,00104 mm Hg behaftet ist. Dieser Fehler ist in den Tabellen angegeben.

Aus dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 0,000735 mm Hg einer Dampfspannungsdifferenz kann man die Temperaturungleichheit der Reservoire annähernd berechnen, denn da die Zunahme der Dampfspannung des reinen Wassers und ebenso sehr nahezu der verdünnten Lösungen bei 0° 0,34 mm Hg beträgt, so wird der angegebene Fehler durch eine Temperaturdifferenz von $\pm$ 0,0022° C. bedingt oder die wahrscheinliche Abweichung eines jeden Reservoires von der Mitteltemperatur beträgt $\pm$ 0,0015° C. oder rund $^1/_{700}$ ° C. Auch Hr. Nernst giebt in seiner mit Abegg angeführten Studie über die Methode der Gefrierpunktsbestimmungen als Genauigkeit der Resultate $^1/_{1000}$ bis $^2/_{1000}$ Grade an.

Der aus der Temperaturunsicherheit herrührende Fehler beschränkt nun die Methode der Dampfspannungsverminderung in viel höherem Maasse als die der Gefrierpunktsverminderung und bewirkt, dass die erstere der letzteren in Bezug auf den Bereich ihrer Anwendung unterlegen ist. Denn die Dampfspannungsverminderung der wässerigen Normallösung eines Nichtelectrolyten beträgt nach dem Raoult'schen Gesetze 0,0832 mm Hg. Ein Fehler von $\pm$ 0,001 mm Hg beträgt also

1,2 Proc.; bei einer Lösung 0,1 *n* eines Nichtelectrolyten also etwa 12 Proc. Denselben procentualen Fehler tragen die molecularen Dampfspannungsverminderungen. Die Gefrierpunktsdepression der gleichen Normallösung beträgt aber 1,84°; ein Fehler von ± 0,0015° macht hier nicht ganz 0,1 Proc. aus. Darum kann die Beobachtung der Gefriertemperatur auf rund zehnmal grössere Verdünnungen ausgedehnt werden.

Obwohl mir diese Berechnung bekannt war und ich von vornherein befürchten musste, dass den beabsichtigten Messungen durch die Temperaturungleichheit der Reservoire eine Grenze gesetzt sei, glaubte ich doch die Beobachtungen ausführen zu sollen. Denn ein grosser Vorzug der eingeschlagenen Methode schien mir darin zu liegen, dass sie jede Fehlerquelle und damit das überhaupt Erreichbare erkennen lässt und schliesslich liessen sich trotz dieser Beschränkung die wichtigsten Fragen entscheiden.

6. Die Resultate lassen sich am besten an den molecularen Dampfspannungsverminderungen übersehen, wenn sie auch naturgemäss mit einem um so grösseren relativen Fehler behaftet sind, je verdünnter die beobachteten Lösungen waren.

Die Lösungen der Schwefelsäure zeigen eine deutliche Abnahme der molecularen Dampfspannungsverminderung mit der Verdünnung in dem Concentrationsintervall *n* bis 0,1 *n*; unterhalb dieser Verdünnung scheint wieder eine Zunahme einzutreten; indessen lässt sie sich aus den Dampfspannungsbeobachtungen allein nicht sicher constatiren, und ich würde die Zahlen überhaupt nicht mitgetheilt haben, wenn nicht die Gefrierpunktsbeobachtungen von Loomis[1]) und Ponsot[2]) auch eine Zunahme der molecularen Gefrierpunktsverminderungen bei grösseren Verdünnungen als 0,1 *n* ergeben.

Bei $CaCl_2$ tritt dieselbe Gesetzmässigkeit auf, eine kräftige Abnahme der molecularen Verminderung mit wachsender Verdünnung, dann unterhalb 0,1 *n* eine Zunahme. Auch Hr. Loomis beobachtet bei 0,1 *n* ein Minimum der Gefrierpunkts-

---

1) Loomis, l. c.
2) Ponsot, l. c.

depression, und ebenso bei fast genau derselben Concentration Hr. Ponsot.

Weniger ausgesprochen sind die Erscheinungen bei NaCl; die moleculare Dampfspannungsverminderung ist zwischen *n* und 0,1 *n* nahezu constant oder nur wenig abnehmend. Dasselbe beobachteten Hr. Ponsot und Loomis an den Gefrierpunkten. Ob bei 0,1 *n* ein Minimum eintritt, ist aus den Dampfspannungsbeobachtungen nicht zu entscheiden. Hr. Loomis beobachtet unterhalb 0,1 *n* wieder eine Zunahme der molecularen Gefrierpunktsdepression, Hr. Ponsot nicht.

Auch die Lösungen der Phosphorsäure zeigen eine mit der Verdünnung abnehmende moleculare Dampfspannungsverminderung. Auffallend ist ihre geringe Grösse; die Normallösung zeigt eine nur wenig grössere Dampfspannungsverminderung als die normale, bei der Concentration 0,1 *n* wird der normale Werth erreicht. Auch Hr. Loomis beobachtet an der zuerst untersuchten Phosphorsäure dasselbe Verhalten, während die zweite von ihm benutzte Phosphorsäure etwas grössere Gefrierpunktsdepressionen ergiebt.

Aus allen Beobachtungen folgt, dass im Concentrationsintervall *n* bis 0,1 *n* nicht eine mit wachsender Verdünnung zunehmende moleculare Dampfspannungsverminderung beobachtet werden kann, aus welcher auf eine Zunahme der Dissociation im Sinne der Dissociationshypothese zu schliessen wäre, sondern gerade die entgegengesetzte Erscheinung.

Daraus folgt, dass im angegebenen Concentrationsbereiche die Dissociation, welche wir zur Erklärung der electrolytischen Leitung annehmen, für die Dampfspannungsverminderung nicht in gleicher Weise bestimmend ist, oder dass sich noch andere Einflüsse geltend machen, welche aus der erwarteten Zunahme der molecularen Dampfspannungsverminderung eine Abnahme machen.

Die an den Dampfspannungen gemachten Beobachtungen sind fast durchgängig mit den von Loomis und Ponsot an den Gefrierpunkten gemachten Erfahrungen in voller qualitativer Uebereinstimmung; ein genauer quantitativer Vergleich ist schwer durchführbar, da hierzu die Verdünnungswärmen, sowie die absoluten Beträge der Gefrierpunkts- und Dampf-

spannungsverminderungen in Betracht kämen und diese kaum sicher genug sind.

Da die hier beobachteten Lösungen der Electrolyte sich als noch nicht genug verdünnt erwiesen haben, um die erwartete zunehmende Dissociation hervortreten zu lassen, so hat es auch keine Berechtigung den Dissociationscoefficienten aus diesen Beobachtungen zu berechnen.

Die an Rohrzucker, Dextrose und Harnstoff erhaltenen Resultate zeigen durchgängig eine Abnahme der molecularen Dampfspannungsverminderungen mit abnehmender Concentration. Den gleichen Verlauf zeigen auch die Gefrierpunktsbeobachtungen von Ponsot an Zucker und von Loomis an Zucker und Harnstoff. In Bezug auf die Grösse der Gefrierpunktsdepression besteht allerdings zwischen beiden Beobachtern ein erheblicher Widerspruch, denn während Ponsot erst bei den äussersten Verdünnungen den normalen Werth der molecularen Gefrierpunktsdepression erreicht, sind die Werthe von Hrn. Loomis bei grossen Verdünnungen wesentlich niedriger als der normale. Wie es scheint, besteht also zwischen beiden Beobachtungsreihen ein constanter Fehler etwa infolge eines falschen Gradwerthes eines der Thermometer.[1]) Meine Beobachtungen sprechen für Loomis. Die moleculare Dampfspannungsverminderung ist bei der Normallösung des Zuckers etwas grösser als die normale, nimmt dann ab zu Werthen, die kleiner sind als die durch das Raoult'sche Gesetz gegebene normale. Bei Harnstoff sind sämmtliche Werthe wesentlich kleiner als der normale, auch hier in Uebereinstimmung mit Loomis, der durchgängig bei Harnstoff ebenfalls erheblich kleinere moleculare Gefrierpunktsdepressionen beobachtet. Die Lösungen der Dextrose stehen zwischen Zucker und Harnstoff.

Obgleich ich gegen die Beobachtungen an Zucker und Harnstoff gar keinen Verdacht hegte, um so weniger als die Beobachtungen von Loomis sie bestätigten und das gleiche Verhalten schon bei meinen früheren, nach gänzlich anderer

---

1) Man muss im Auge behalten, dass bei den sehr grossen Verdünnungen ein kleiner Fehler im Gradwerth eine grosse Aenderung der molecularen Depression bedingt.

calorimetrischer Methode ausgeführten Beobachtungen[1]) hervorgetreten war, so schien es mir doch wichtig, diese Thatsache über allen Zweifel sicher festzulegen. Der Apparat wurde daher, da die Beobachtungen schon abgeschlossen waren, noch einmal in Stand gesetzt, das Bad constanter Temperatur erneuert, frische Lösungen hergestellt, der Druckmesser II benutzt. Dieser Druckmesser hatte bei den Beobachtungen der Tabelle III dazu gedient, die Dampfspannungen concentrirterer Schwefelsäurelösungen sowohl unter sich, wie auch gegen reines Wasser zu vergleichen und diese Beobachtungen hatten sich in vollständiger Uebereinstimmung mit den schon früher[2]) ausgeführten Beobachtungen erwiesen. Der Druckmesser II hatte allerdings nur die halbe Empfindlichkeit, dagegen ist der absolute Betrag der Ueberdrucke sicherer als die mit Druckmesser I beobachteten, weil er sich nur auf die durch Tab. IIIa ermittelte Empfindlichkeit des Druckmessers II stützt, und nicht die relative Empfindlichkeit I : II in die Rechnung eingeht, welche ja doch immerhin einen gewissen constanten Fehler verursachen kann. Der aus der wahrscheinlichen Temperaturungleichheit der Reservoire herrührende Fehler ist naturgemäss derselbe, denn er ist in der starken Aenderung der Dampfspannung mit der Temperatur begründet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle IV zusammengestellt; sie zeigen im wesentlichen dasselbe, wie die Resultate der Tabellen I e) und g). Auch hier hat die Normallösung des Zuckers eine grössere Dampfspannungsverminderung, als die normale 0,0832 mm Hg; mit zunehmender Verdünnung nimmt die moleculare Verminderung ab zu kleineren Werthen, als die normale und ebenso zeigt Harnstoff nur wesentlich kleinere Werthe. Die entsprechenden Beobachtungen von Loomis haben namentlich von Hrn. M. Wildermann Anfechtungen erfahren, die Hr. Loomis in einer Entgegnung[3]) abwehrt. Ich hoffe, dass nach dem hier vorliegenden Beobachtungsmaterial die Thatsache nicht bestritten werden kann, dass vielleicht allgemein, jedenfalls aber bei Zucker, Dextrose und

---

1) Dieterici, Wied. Ann. **42**. p. 513—536. 1891.
2) Dieterici, l. c.
3) Loomis, Wied. Ann. **57**. p. 521—532. 1896.

Harnstoff die nach dem Raoult'schen Gesetz geforderte normale Dampfdruckverminderung nicht eintritt, sondern im allgemeinen mit zunehmenden Verdünnungen kleinere Werthe und zwar wie es scheint um so kleinere, je geringer das Moleculargewicht des gelösten Körpers ist.

Hr. Wildermann hat allerdings Recht, wenn er anführt, dass die Erklärung dieser Thatsache complicirte Hülfsannahmen wie Aneinanderlagerung von mehreren Molecülen zu einer nöthig mache; indessen sind solche Hülfsannahmen nur dann nöthig, wenn man die Thatsachen nicht so nimmt, wie sie sind. Denn Raoult hat seine Gesetze der Dampfspannungs- und Gefrierpunktsdepression durchaus nicht als absolut streng gültige Naturgesetze aufgestellt, sondern als nahezu zutreffende Erfahrungssätze, welche für die Zwecke der Moleculargewichtsbestimmung genau genug sind. Beide Formen seiner Gesetze über die Dampfspannungsverminderung, sowohl die erste

$$\frac{p_w - p_s}{p_w} = c \cdot \frac{S}{W}$$

wie auch die zweite

$$\frac{p_w - p_s}{p_w} = c \cdot \frac{S}{W + S},$$

worin S und W die Zahl der gelösten bezüglich der lösenden Molecüle bedeutet und $p_w - p_s / p_w$ die relative Dampfspannungsverminderung ist, enthalten noch die Constante c, welche nach Raoult nur näherungsweise für die Nichtelectrolyte gleich Eins ist. Wie es scheint, ist diese Constante nicht völlig unabhängig von der Natur des gelösten und des lösenden Stoffes, sondern in geringem Maasse von ihr abhängig.

Wie schon vorn bemerkt, war für die Ausführung der hier beschriebenen Beobachtungen noch das Bestreben bestimmend, für die Ausbildung einer kinetischen Theorie der Dampfdruckverminderung durch gelöste Körper experimentelles Material zu gewinnen. Denn eine solche Theorie muss der Erfahrung nachgebildet sein, und deshalb muss man wissen,

ob, bezüglich innerhalb welcher Concentrationen bei Electrolyten mit einem veränderlichen Dissociationsfactor zu rechnen ist und zweitens, ob bei Nichtelectrolyten die Gleichungen so zu gestalten sind, dass sie keine specifische Constante der gelösten Körper enthalten.

Hannover, Kgl. techn. Hochschule.

(Eingegangen 7. October 1897.)

---

10. *Ueber die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen;*
von Christian Bohr.

Bekanntlich ist bis jetzt kein einfacher Zusammenhang zwischen der in einer Flüssigkeit absorbirten Luftmenge und der Temperatur nachgewiesen worden, nicht einmal seitdem in der jüngsten Zeit eine Reihe Bestimmungen von Winkler, Timofejew, Bohr u. Bock vorliegen, welche für ziemlich genau zu halten sind.

Nach den vorliegenden Versuchen über den osmotischen Druck und über die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten scheinen die in der Flüssigkeit absorbirten Gase sich zu verhalten, als ob sie in luftförmigem Zustande vorhanden wären; es liegt daher nahe zu prüfen, ob der osmotische Druck, auf gewöhnliche Weise mit Bezug auf die in der Flüssigkeit aufgelösten Gase berechnet, bei constantem Absorptionsdrucke constant ist. In diesem Falle würde αT constant sein, wo T die Absorptionstemperatur in absoluten Graden ist und α die bei einem Absorptionsdruck von 760 mm Hg in 100 ccm Flüssigkeit aufgenommene, bei 0° und 760 mm gemessene Anzahl Cubikcentimeter Gas bezeichnet. Ein solcher Ausdruck giebt jedoch selbst bei kleinen Temperaturintervallen nicht einmal annäherungsweise die Resultate der Versuche wieder, dagegen zeigt sich, dass innerhalb eines bedeutenden Temperaturintervalles, dessen Begrenzung später besprochen werden soll, die Gleichung

$$\alpha (T \div n) = K$$

gültig ist, wo α und T dieselbe Bedeutung wie oben haben, während n und K für die verschiedenen Gase verschiedene Constanten sind.

In den drei folgenden Tabellen finden sich die nach obenstehender Formel berechneten Werthe von α mit den wirklich beobachteten zus[illegible]gestellt. Die Tabellen umfassen (nach [illegible]dolt und B[illegible]'s physikalisch-chemischen Tabellen [illegible] u. ff. 1894) [illegible]tliche Gase, deren Absorption in

Wasser oder Alkohol bestimmt worden ist. Die Uebereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werthen ist durchweg eine vorzügliche für die von Winkler, Timofejew, Bohr und Bock herrührenden Beobachtungen, also O_2, N_2, H_2, CO und NO in Wasser. Bunsen's Beobachtungen (Kohlensäure und Aethylen in Wasser), die sich, wo sie nach verbesserten Methoden wiederholt wurden, als nicht völlig genau erwiesen, geben bei der Berechnung auch keine ganz so gute Uebereinstimmung. Das Stickoxydul (von Carius bestimmt) verhält sich rücksichtlich der Absorption in Wasser nicht der obenstehenden Gleichung gemäss; die übrigen Versuche von Carius, welche sämmtlich die Absorption in Alkohol betreffen, stimmen durchweg gut (am wenigsten Aethylen); auch hinsichtlich des Stickoxyduls ist Uebereinstimmung. Es steht deshalb zu vermuthen, dass die Abweichungen bei der Absorption des letztgenannten Gases in Wasser ihren Grund in partieller Umbildung in NOH finden.

Carius' Versuche über die Absorption des Wasserstoffes und des Stickstoffes in Alkohol sind weggelassen, da die Versuche nach älteren Methoden, wenn die Veränderungen von α mit der Temperatur absolut betrachtet so klein sind wie in den genannten Fällen, keine genügende Sicherheit bieten. Bohr u. Bock's Versuche über die Absorption des Wasserstoffes in Wasser sind nur mit drei gültigen Decimalen ausgedrückt und liessen sich deshalb bei der Berechnung nicht verwerthen.

Die zur Berechnung der obenstehenden Tabellen benutzten Constanten n und K und die Begrenzung des Temperaturintervalles wurden folgendermaassen gefunden. Der Formel $\alpha(n \div T) = K$ zufolge ist αT eine geradlinige Function von α. Man bildete nun αT für sämmtliche in einer Versuchsreihe beobachtete Werthe und trug sie als Ordinaten mit α als Abscissen auf. Die Werthe von αT nehmen bei dem grössten Theile der Werthe mit abnehmenden Werthen von α ab und liegen sehr genau auf einer geraden Linie, indem die unbedeutenden Abweichungen zu beiden Seiten der Linie fallen. Für kleine Werthe von α, ungefähr 50°—60° C. entsprechend, icht die αT-Curve indess von der geraden Linie ab, indem schart umbiegt und bei abnehmenden Werthen von α an-

Tabelle 1.

Absorption von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd in Wasser.

t^0 C.	O_2 (Bohr u. Bock)		O_2 (Winkler)		N_2 (Bohr u. Bock)		N_2 (Winkler)		CO (Winkler)	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	4,96	4,93	4,89	4,97	2,39	2,43	2,35	2,33	3,54	3,48
2	4,72	4,67	4,63	4,68	2,29	2,31	2,24	2,22	3,37	3,32
4	4,50	4,44	4,40	4,43	2,20	2,21	2,13	2,12	3,22	3,17
6	4,29	4,23	4,18	4,20	2,11	2,11	2,03	2,03	3,08	3,04
8	4,09	4,04	3,98	4,00	2,03	2,02	1,94	1,94	2,95	2,91
10	3,90	3,86	3,80	3,81	1,96	1,94	1,86	1,86	2,82	2,80
12	3,73	3,70	3,64	3,64	1,89	1,87	1,78	1,79	2,69	2,70
14	3,57	3,55	3,49	3,49	1,82	1,80	1,71	1,73	2,59	2,60
16	3,43	3,42	3,35	3,34	1,76	1,73	1,65	1,66	2,49	2,51
18	3,29	3,29	3,22	3,21	1,70	1,67	1,59	1,61	2,41	2,42
20	3,17	3,17	3,10	3,09	1,64	1,62	1,54	1,55	2,32	2,34
22	3,06	3,07	2,99	2,98	1,58	1,56	1,50	1,50	2,24	2,27
24	2,95	2,96	2,89	2,88	1,53	1,52	1,45	1,46	2,17	2,20
26	2,86	2,87	2,80	2,78	1,48	1,47	1,41	1,41	2,11	2,14
28	2,76	2,79	2,71	2,69	1,43	1,43	1,37	1,37	2,05	2,07
30	2,68	2,69	2,62	2,60	1,38	1,39	1,34	1,33	2,00	2,02
35	2,49	2,50	2,45	2,41	1,27	1,29	1,25	1,27	1,88	1,88
40	2,33	2,34	2,31	2,24	1,18	1,21	1,18	1,16	1,78	1,77
45	2,19	2,20	2,19	2,10	1,11	1,14	1,13	1,10	1,69	1,67

Tabelle 2.

Absorption von Wasserstoff, Kohlensäure, Stickoxydul, Stickoxyd und Aethylen in Wasser.

t^0 C.	H_2 (Timofejew)		H_2 (Winkler)		CO_2 (Bunsen)		N_2O (Carius)		NO (Winkler)		C_2H_4 (Bunsen)	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	2,153	2,149	2,148	2,148	180	174	131	117	7,38	7,35	25,6	26,2
2	2,115	2,114	2,105	2,106	165	160	122	111	6,98	6,95	23,9	24,1
4	2,079	2,079	2,064	2,065	151	148	113	106	6,63	6,60	22,3	22,4
6	2,044	2,045	2,025	2,025	139	137	106	101	6,30	6,28	20,8	20,8
8	2,010	2,013	1,989	1,987	128	128	99	96	5,99	5,99	19,5	19,5
10	1,978	1,982	1,955	1,951	118	120	92	92	5,71	5,73	18,4	18,3
12	1,947	1,951	1,925	1,916	110	113	86	88	5,45	5,49	17,4	17,3
14	1,918	1,921	1,897	1,882	103	107	80	85	5,24	5,27	16,5	16,4
16	1,889	1,893	1,869	1,849	98	101	75	81	5,06	5,06	15,8	15,5
18	1,863	1,865	1,844	1,817	93	96	71	78	4,88	4,87	15,3	14,8
20	1,837	1,838	1,819	1,787	90	92	67	76	4,71	4,70	14,9	14,1
22	1,813	1,812	1,792	1,757								
24	1,791	1,786	1,766	1,728								
26	1,770	1,761	1,742	1,701				25°	4,32	4,31		

Tabelle 3.

Absorption von Kohlensäure, Stickoxydul, Stickoxyd, Methan und Aethylen in Alkohol.

t^0 C.	CO_2 (Carius)		N_2O (Carius)		NO (Carius)		CH_4 (Carius)		C_2H_4 (Carius)	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	433	430	418	417	31,6	31,5	52,3	52,2	360	378
2	415	412	404	402	30,9	30,9	51,7	51,7	348	362
4	397	395	391	388	30,3	30,3	51,1	51,1	338	348
6	381	379	378	375	29,7	29,7	50,6	50,6	327	334
8	366	364	366	363	29,1	29,2	50,1	50,1	318	322
10	351	351	354	352	28,6	28,7	49,5	49,5	309	311
12	338	338	343	341	28,1	28,2	49,0	49,0	300	300
14	326	327	332	331	27,7	27,7	48,5	48,5	292	290
16	314	316	321	321	27,3	27,2	48,0	48,0	285	280
18	304	306	312	318	26,9	26,8	47,6	47,6	278	272
20	295	296	303	304	26,6	26,4	47,1	47,1	271	263
22	286	287	294	296	26,3	25,9	46,6	46,6	265	256
24	279	279	285	289	26,1	25,5	46,2	46,2	260	248

steigt; die Steigung ist keine geradlinige, sondern von hyperbolischer Form. Es muss also bei einer Temperatur von ca. 50°—60° C. eine ziemlich jähe Veränderung in den die Absorption bedingenden Verhältnissen eingetreten sein, und dies gilt von denjenigen Gasen, deren Absorption in Wasser bei Temperaturen bis zu 100° C. untersucht wurde (N_2, O_2); allerdings zeigen Winkler's Versuche rücksichtlich des Wasserstoffes schon von 10° an eine Abweichung von der geraden Linie; Timofejew's Beobachtungen geben indess, soweit die Versuche reichen (26° C.), eine vollkommen gerade Linie, sodass kein Grund für die Annahme vorliegt, dieses Gas bilde eine Ausnahme von der allgemeinen Regel; speciell ist zu bemerken, dass das von Bohr u. Bock nachgewiesene Minimum des α des Wasserstoffes gerade bei derjenigen Temperatur eintritt, wo die Veränderung der αT-Curven des Sauerstoffs und des Stickstoffs eine Veränderung der Absorptionsbedingungen anzeigt. Die Constanten sind als Mittelzahlen der bezüglichen Werthe berechnet, innerhalb des Temperaturintervalles, wo αT eine geradlinige Function von α ist.

Nachstehende Tabellen geben die Werthe der Constanten n und K in den einzelnen Versuchsreihen an. Die Columne M enthält das Moleculargewicht des Gases, die Columne W die Molecularwärme bei constantem Druck, und k das Verhältniss zwischen der Molecularwärme bei constantem Druck und der Molecularwärme bei constantem Volumen.

Tabelle 4.
Absorption in Wasser.

Gas	K	n	M	W	k	Beobachter
H_2	254	155	2	6,82	1,41	Timofejew
H_2	212	174	2	6,82	1,41	Winkler
CO	144	232	28	6,86	1,41	Winkler
N_2	93	233	28	6,83	1,41	Winkler
N_2	97	233	28	6,83	1,41	Bohr u. Bock
NO	260	238	30	6,95	1,40	Winkler
O_2	164	240	32	6,96	1,40	Winkler
O_2	178	237	32	6,96	1,40	Bohr u. Bock
CO_2	3881	251	44	9,55	1,26	Bunsen
C_2H_4	610	250	28	11,31	1,21	Bunsen

Absorption in Alkohol.

Gas	K	n	M	W	k	Beobachter
NO	3240	170	30	6,95	1,40	Carius
CH_4	9566	90	16	9,49	1,27	"
C_2H_4	17400	227	28	11,31	1,21	"
CO_2	19053	229	44	9,55	1,26	"
N_2O	22533	219	44	9,94	1,25	"

(Die Constanten n und K sind in diesen Tabellen ohne Decimalen angegeben, während zur Berechnung der Tab. 1, 2, 3 eine Decimale angewandt wurde.)

Was den Wasserstoff betrifft, so muss dem oben Entwickelten zufolge die Constante nach Timofejew's Versuch allein benutzt werden; übrigens ergiebt sich, wo doppelte Versuchsreihen vorliegen, gute Uebereinstimmung der Werthe. Da Winkler's Versuchsreihe, besonders bei niederen Temperaturen, ein wenig besser mit der Berechnung übereinzustimmen scheint, so ist rücksichtlich des Sauerstoffs wohl die Constante $n = 240$ vorzuziehen.

Mit Hülfe der Constanten der Tabelle lässt sich nun eine Berechnung von α bei verschiedenen Temperaturen leicht vornehmen, indem zur Temperatur, in Graden Celsius ausgedrückt, $273 \div n$ addirt und die Constante K mit der Summe dividirt wird.

Die Gleichung

$$\alpha (T \div n) = K$$

ergiebt für $T = n$ die absorbirte Gasmenge $\alpha = \infty$ und den osmotischen Druck, auf gewöhnliche Weise berechnet, $= 0$. Falls die Gleichung und der Werth der Constanten nicht nur in dem beobachteten Temperaturintervall gültig sind, sondern auch bei einer Temperatur $= n$ in absoluten Graden — worüber man sich vorläufig keine Meinung bilden kann — so wird das absorbirte Gas bei der genannten Temperatur daher ohne Spannung sein. Eine Untersuchung des Verhältnisses bei niederen Temperaturen als den bisher bei der Absorption angewandten würde deshalb Interesse darbieten und wäre in einer Anzahl Fällen wohl nicht unausführbar.

Der Werth von n scheint der Tab. 4 zufolge in einigen Fällen mit dem Moleculargewicht in Beziehung zu stehen; so

haben die Gase CO und N_2 das nämliche Moleculargewicht und den nämlichen Werth von n. Ein Vergleich zwischen n und dem Moleculargewicht kann augenscheinlich indess nur in denjenigen Fällen Bedeutung haben, in welchen die Energie bei derselben Temperatur dieselbe ist, wo also die Zahlen der bezüglichen Columnen W und k (Tab. 4) constant sind.

Dies ist, was die Absorptionsversuche in Wasser betrifft, nur mit H_2, N_2, CO, NO und O_2 der Fall; hinsichtlich dieser Gase erweist sich die Quadratwurzel des Moleculargewichtes als geradlinige Function von n, und zwar annähernd ausgedrückt durch

$$\sqrt{M} = n \, . \, 0{,}04968 \div 6{,}286.$$

So findet man für $\sqrt{M}$

	H_2	N_2	CO	NO	O_2
beobachtet	1,41	5,29	5,29	5,48	5,66
berechnet	1,41	5,29	5,24	5,54	5,64

Rücksichtlich dieser Gase lässt die Absorption bei verschiedenen Temperaturen sich also aus dem Moleculargewicht und der Constante K berechnen; was die Constanten bei der Absorption in Alkohol betrifft, so findet sich unter den Versuchen nur ein einziges Gas, das Stickoxyd, das sich mit den obengenannten, in Wasser absorbirten Gasen direct vergleichen lässt; da der Werth von n für dieses Gas in Wasser 260, in Alkohol 170 ist, erweist n sich also als von der chemischen Natur der Flüssigkeiten abhängig.

Die anderen Gase, deren Absorption in Alkohol untersucht worden ist, gehören sämmtlich zu derjenigen Gruppe, in welcher ein einfacher Zusammenhang zwischen n und dem Moleculargewicht nicht zu erwarten ist. Es ist indess auch in dieser Gruppe eine gewisse Regelmässigkeit nicht zu verkennen; so ist der Werth von n für Aethylen und Kohlensäure fast der nämliche für beide, sowohl in Wasser (bez. 250 und 251) als in Alkohol (227 und 229).

(Eingegangen 27. October 1897.)

11. *Ueber nicht-umkehrbare Vorgänge II. Gesetze der Widerstandsgrössen;* *von O. Wiedeburg.*

---

1. Unsere bisherigen Betrachtungen[1]) bezogen sich auf ein nach aussen vollständig abgeschlossenes System aus zwei einander berührenden verschiedenen Körpern, von denen jeder für sich als vollkommen homogen angesehen wurde. Die gesammten physikalischen Vorgänge in einem solchen System lassen sich, wie wir sahen, unter zwei Gesichtspunkten auffassen: Entweder fragen wir nach der Art des Zusammenhanges, in dem die gleichzeitigen Aenderungen der verschiedenen Zustandsseiten eines und desselben Körpers untereinander stehen, oder aber wir suchen Gesetze für die gegenseitige Beeinflussung der beiden Körper, für den Zusammenhang zwischen den gleichzeitigen gleichartigen Zustandsänderungen beider.

Beschränken wir uns auf Körper mit nur zwei verschiedenen Zustandsseiten, so können wir in *ersterer* Beziehung die Vorgänge formuliren, indem wir für jeden Körper das System seiner „Zustandsgleichungen“[2]) in folgender Gestalt aufstellen:

$$(1)\left\{\begin{aligned} c_J\,dJ &= dM - \varkappa_M\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + g_{J,M'}\,dM' + \gamma_{J,M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt,\\ c_{J'}\,dJ' &= dM' - \varkappa_{M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt + g_{J',M}\,dM + \gamma_{J',M}\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt,\end{aligned}\right.$$

wo die c, $\varkappa$, g, γ dem betreffenden Körper eigenthümliche Constanten.

Für die Erscheinungen der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Körper dagegen, für die sogenannten Uebergangsvorgänge, gewannen wir eine Formulirung, indem wir zu den eben schon benutzten Kategorien der Intensitätsgrössen J und Quantitätsgrössen M die der Widerstandsgrössen W hinzu-

---

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **61.** p. 705. 1897 (im Folgenden kurz mit I bezeichnet).

2) „Zustandsgleichungen“ ist natürlich zu verstehen in dem Sinne: „Gleichungen für Aenderung des Zustandes“.

nahmen, dann die der Zustandsänderung dM entsprechende „Energiezufuhr“ bildeten in der Gestalt:

$$de = J\,dM + W\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt \tag{2}$$

und nun sagten: es ist die Energiemenge, die der eine Körper bei der Zustandsänderung dM_1 aufnimmt, gleich derjenigen Energiemenge, die der andere Körper bei der gleichzeitigen gleichartigen Zustandsänderung dM_2 abgiebt:

$$de_1 = -de_2. \tag{3}$$

Da wir als Definition dafür, dass das ganze System in Bezug auf die Zustandsseite M abgeschlossen ist, die Beziehung

$$dM_1 = -dM_2 \tag{4}$$

eingeführt hatten, so ergab sich für den „Uebergang“ auf diesem Wege das „Intensitätsgesetz“

$$J_2 - J_1 = (W_1 + W_2)\frac{dM_1}{dt}. \tag{5}$$

Wir wiesen schon darauf hin[1]), dass die Anwendung des Begriffes „Energiemenge“ uns dazu führt, für die gleichzeitigen Aenderungen der verschiedenen Zustandsseiten eines jeden Körpers das allgemeine „Energieprincip“ aufzustellen: „Es existirt für jeden Körper eine Zustandsfunction E, die im Zeitelement dt um den Gesammtbetrag der dem Körper während dt zugeführten Energiemengen wächst.“

In unserem Falle gilt also für die „Eigenenergie“ E jedes der beiden Körper eine Gleichung von der Form:

$$dE = J\,dM + W\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + J'\,dM' + W'\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt. \tag{6}$$

Um die Uebergangserscheinungen zu formuliren, würde es nun auch genügen, wenn wir von den beiden Energiegleichungen für dE_1 bez. dE_2 ausgingen und als charakteristisch für das abgeschlossene System neben den beiden Gleichungen

$$dM_1 + dM_2 = 0 \text{ und } dM_1' + dM_2' = 0$$

noch die weitere

$$dE_1 + dE_2 = 0$$

---

1) I. p. 722.

benutzten, die die Gesammtenergie des Systems bei beliebigen Vorgängen innerhalb desselben als constant kennzeichnet. Daraus würden sich für die beiden Zustandsseiten die Intensitätsgesetze ergeben, wie man leicht sieht.

2. Es erweist sich also unter Umständen von Nutzen, für jeden einzelnen Körper neben dem System seiner Zustandsgleichungen noch seine Energiegleichung zu verwenden, die gerade so wie jenes System über die Zustandsänderungen des Körpers Aussagen macht, ohne irgend welche Rücksicht auf das Verhalten des anderen Körpers (der Umgebung). Alle die Grössen, die in (1) und (6) vorkommen, gehören ja dem betreffenden Körper selbst an, eine Beziehung zwischen ihm und seiner Umgebung wird lediglich in den Gleichungen

$$(7) \qquad \Sigma M = \text{const.}, \quad \Sigma M' = \text{const.}; \quad \Sigma E = \text{const.}$$

ausgesprochen.

Nun drängt sich wohl die Frage auf:

Bestehen denn für jeden Körper das System seiner Zustandsgleichungen einerseits, seine Energiegleichung andererseits unabhängig voneinander? Oder aber ist eins durchs andere mitgegeben?

Wir wollen im Folgenden zeigen, dass man *aus den Zustandsgleichungen die Energiegleichung herleiten* kann, sobald man nur zwischen den constanten Factoren der ersteren gewisse Beziehungen annimmt.

Dabei ergiebt sich denn einerseits die analytische Darstellung der als „Eigenenergie" bezeichneten Zustandsfunction E, und andererseits sehen wir auch, wie sich die Widerstandsgrössen ausdrücken lassen durch die in den Zustandsgleichungen enthaltenen Constanten und Variabeln, wir gewinnen *Gesetze für die Widerstandsgrössen* in ihrer Abhängigkeit vom Zustand des betreffenden Körpers.

Um uns eine Prüfung dieser letzteren an der Erfahrung zu erleichtern, empfiehlt es sich, im voraus durch einen kurzen Ueberblick festzustellen, in welcher Richtung wir eine Abhängigkeit der verschiedenen Widerstandsgrössen von den Zustandsvariabeln rein erfahrungsgemäss zu erwarten haben.

3. Als wir die Widerstandsgrössen einführten, bezeichneten wir sie[1]) als von den *zugehörigen J* unabhängig, indess mit-

1) I. p. 716.

bestimmt durch die augenblicklichen Verhältnisse aller übrigen Zustandsseiten.

Was zunächst den ersten Punkt anlangt, so betrachtet man es wohl vielfach für ein Intensitätsgesetz als charakteristisch, dass die darin enthaltenen Widerstandsgrössen von dem zugehörigen J unabhängig sind. In dieser Beziehung ist ja z. B. das Ohm'sche Gesetz Gegenstand eingehender Prüfungen gewesen, die schliesslich immer wieder seine strenge Gültigkeit, d. h. die Unabhängigkeit des galvanischen Widerstandes von der Potentialdifferenz ergeben haben.

Eine Ausnahme tritt uns anscheinend entgegen bei Fourier's thermischem Intensitätsgesetz: das thermische Leitvermögen — reciprok zum ungebräuchlichen „thermischen Widerstand" — sieht man auf Grund genauerer Messungen als von der Temperatur abhängig an, wenn auch diese Abhängigkeit vielfach nur eine geringe und überdies noch nicht mit genügender Sicherheit angebbare ist.

Und doch scheint mir diese Deutung der Versuchsergebnisse nicht einwandfrei; die Fourier'sche Theorie der Wärmeleitung benutzt ja ausser dem (Intensitäts)gesetz für den Uebergang einer Wärmemenge — dS nach meiner Auffassung — noch eine weitere Gleichung, die über die temperaturändernde „Wirkung" dieses Wärmeüberganges eine Aussage macht, nämlich in der Form $dS = c\,d\vartheta$, sodass im Intensitätsgesetz die „Wärmemenge" durch die Temperaturänderung eliminirt werden kann. Letztere Beziehung muss nun, wenn die ganze Grundlage unserer Betrachtungen richtig ist, durch eine wesentlich complicirtere Gleichung ersetzt werden unter Berücksichtigung derjenigen anderen Vorgänge, die — je nach der Natur des betreffenden Körpers verschieden — mit der Wärmeaufnahme und -Abgabe auch im Act der sogenannten Wärmeleitung verbunden sind.

Darnach kann die Fourier'sche formale Theorie die Erscheinungen nicht vollkommen wiedergeben. Wenn also die auf Grund von Fourier's Formeln berechneten Versuche eine Abhängigkeit des thermischen Leitvermögens von der Temperatur ergeben (mag man die Veränderlichkeit der „specifischen Wärme der Volumeneinheit" berücksichtigen oder nicht), so hat man daraus noch nicht den Schluss zu ziehen,

dass im Intensitätsgesetz der Widerstandsfactor von der Intensität selbst abhänge.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Hydrodiffusion, wo Concentration u und osmotischer Druck p die Rolle von M und J spielen, und wo die Proportionalität zwischen du und dp sicher auch nicht streng besteht. Eine Abhängigkeit des „Diffusionscoefficienten" von der Concentration ist die Folge der angenäherten Berechnung.[1])

Nach alledem liegt kein zwingender Grund vor, von dem Satze abzugehen, dass eine jede Widerstandsgrösse von der zugehörigen Intensität unabhängig sei. Wir werden im Folgenden sehen, dass wir diesen Satz aus unseren Grundgleichungen herleiten können, wenn wir eine gewisse Annahme über die Constanten der Grundgleichungen in ihrer Beziehung zu einander machen. Darnach kann es eventuell immer noch näheren Erörterungen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob man diese Annahme in aller Strenge machen soll.

Um andererseits die Abhängigkeit einer bestimmten Widerstandsgrösse von den Variabeln der *fremden* Zustandsseiten darzustellen, bedient man sich eigentlich allgemein der diesen letzteren entsprechenden „fremden" Intensitätsgrössen. So drückt man den galvanischen Widerstand eines beliebigen Körpers auf Grund der Versuche aus als Function der Temperatur, des Druckes, der magnetischen Feldstärke etc. Analog damit wäre es vielleicht auch nützlich, für den Widerstand von Lösungen als unabhängige Variable deren osmotischen Druck einzuführen an Stelle der Concentration.

Zusammenfassend können wir sagen, dass wir eine jede Widerstandsgrösse als *unabhängig von der zugehörigen, aber abhängig von den fremden Intensitäten* zu erwarten haben.

Die Energiegleichung im Zusammenhang mit den Zustandsgleichungen.

4. Im Folgenden haben wir es nur mit einem einzigen in sich homogenen Körper zu thun, den wir durch seine Zustandsgleichungen charakterisiren, um nun aus diesen Schlüsse in der angedeuteten Richtung zu ziehen.

1) Vgl. dazu meine Ausführungen Wied. Ann. **41.** p. 675. 1890; Ztschr. f. physik. Chem. **9.** p. 143. 1892.

Wir beschränken uns zunächst noch auf den Fall, dass wir an dem Körper nur zwei veränderliche Zustandsseiten in Betracht zu ziehen haben; dabei wollen wir die eine von diesen ihrer Natur nach ganz unbestimmt lassen, indem wir für sie die Variabeln M und J verwenden, unter der anderen dagegen die thermische mit den Variabeln S und ϑ verstehen, dies aber nur, um die Betrachtungen etwas concreter zu gestalten und mit Rücksicht darauf, dass thermische Vorgänge sich uns überall aufdrängen.

Dann lauten also nach unserem allgemeinen Schema die Zustandsgleichungen:

$$(8)\quad \begin{cases} c_J\, d\, J = d\, M - \varkappa_M \left(\dfrac{d\, M}{d\, t}\right)^2 d\, t + g_{J,S}\, d\, S + \gamma_{J,S} \left(\dfrac{d\, S}{d\, t}\right)^2 d\, t, \\ c_\vartheta\, d\, \vartheta = d\, S - \varkappa_S \left(\dfrac{d\, S}{d\, t}\right)^2 d\, t + g_{\vartheta,M}\, d\, M + \gamma_{\vartheta,M} \left(\dfrac{d\, M}{d\, t}\right)^2 d\, t. \end{cases}$$

Greifen wir zunächst einmal zurück auf den idealen Grenzfall der umkehrbaren Vorgänge, so würden hier die Gleichungen gelten:

$$(8\text{a})\quad \begin{cases} c_J\, d\, J = d\, M + g_{J,S}\, d\, S, \\ c_\vartheta\, d\, \vartheta = d\, S + g_{\vartheta,M}\, d\, M. \end{cases}$$

Damit diese der Energiegleichung in der Form

$$(6\text{a})\quad d\, E = J\, d\, M + \vartheta\, d\, S$$

genügen, müssen sie, wie wir das früher hervorhoben[1]), die Bedingung erfüllen, dass

$$\frac{\partial J}{\partial S} = \frac{\partial \vartheta}{\partial M},$$

d. h. also:

$$\frac{g_{J,S}}{c_J} = \frac{g_{\vartheta,M}}{c_\vartheta}.$$

Dementsprechend wollen wir annehmen, dass zwischen den Constanten c und g unserer Gleichungen (8), die wir bisher als ganz unabhängig voneinander angesehen haben, die Beziehung besteht:

$$(9)\quad g_{J,S} = -\, c_J\, r_{M,S}, \qquad g_{\vartheta,M} = -\, c_\vartheta\, r_{M,S},$$

wo $r_{M,S}$ eine für die Wechselwirkung der beiden Zustandsseiten M und S charakteristische Constante (Reciprocitäts-

1) I. p. 710.

constante). Wir haben das negative Vorzeichen gleich eingeführt, weil wir bald zu dem Schlusse kommen werden, dass r eine positive Grösse sei.

Mit den Grundgleichungen (8) verfahren wir nun so, dass wir aus ihnen einmal dS eliminiren, indem wir die mit $g_{J,S}$ multiplicirte zweite Gleichung von der ersten abziehen, dann in entsprechender Weise dM; wir erhalten so die beiden Gleichungen:

$$(10)\begin{cases} c_J\,dJ - c_\vartheta\, g_{J,S}\, d\vartheta = (1 - g_{\vartheta,M}\, g_{J,S})\, dM \\ \qquad - (\varkappa_M + g_{J,S}\,\gamma_{\vartheta,M})\left(\dfrac{dM}{dt}\right)^2 dt + (\gamma_{J,S} + g_{J,S}\,\varkappa_S)\left(\dfrac{dS}{dt}\right)^2 dt, \\ c_\vartheta\, d\vartheta - c_J\, g_{\vartheta,M}\, dJ = (1 - g_{J,S}\, g_{\vartheta,M})\, dS \\ \qquad - (\varkappa_S + g_{\vartheta,M}\,\gamma_{J,S})\left(\dfrac{dS}{dt}\right)^2 dt + (\gamma_{\vartheta,M} + g_{\vartheta,M}\,\varkappa_M)\left(\dfrac{dM}{dt}\right)^2 dt. \end{cases}$$

Multipliciren wir hier die erste Gleichung mit J, die zweite mit ϑ und addiren dann, so erhalten wir, wenn wir die Beziehungen (9) beachten:

$$(11)\begin{cases} c_J\, J\, dJ + c_J\, c_\vartheta\, r_{M,S}(J\, d\vartheta + \vartheta\, dJ) + c_\vartheta\, \vartheta\, d\vartheta \\ \qquad = (1 - g_{\vartheta,M}\, g_{J,S})(J\, dM + \vartheta\, dS) \\ \qquad + \{(\gamma_{\vartheta,M} + g_{\vartheta,M}\,\varkappa_M)\,\vartheta - (\varkappa_M + g_{J,S}\,\gamma_{\vartheta,M})\, J\}\left(\dfrac{dM}{dt}\right)^2 dt \\ \qquad + \{(\gamma_{J,S} + g_{J,S}\,\varkappa_S)\, J - (\varkappa_S + g_{\vartheta,M}\,\gamma_{J,S})\,\vartheta\}\left(\dfrac{dS}{dt}\right)^2 dt. \end{cases}$$

Dividiren wir noch diese Gleichung mit

$$1 - g_{\vartheta,M}\, g_{J,S} = \frac{1}{\nu},$$

so erkennen wir, dass sie die Gestalt hat:

$$(12)\quad dE = J\, dM + \vartheta\, dS + W_M\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + W_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,$$

d. h. die Gestalt der Energiegleichung des betrachteten Körpers, wenn wir den darin im Vergleich mit den Zustandsgleichungen neu auftretenden Grössen E, W_M, W_S die Bedeutung zuschreiben:

$$(13)\quad E = \nu\left(c_J\,\frac{J^2}{2} + c_J\, c_\vartheta\, r_{M,S}\, J\,\vartheta + c_\vartheta\cdot\frac{\vartheta^2}{2}\right) + \text{const.},$$

$$(14)\quad W_M = \nu\left((\gamma_{\vartheta,M} + g_{\vartheta,M}\,\varkappa_M)\,\vartheta - (\varkappa_M + g_{J,S}\,\gamma_{\vartheta,M})\, J\right),$$

$$(15)\quad W_S = \nu\left((\gamma_{J,S} + g_{J,S}\,\varkappa_S)\, J - (\varkappa_S + g_{\vartheta,M}\,\gamma_{J,S})\,\vartheta\right).$$

So haben wir also die Darstellung von E, W_M, W_S gewonnen, von der wir eingangs sprachen.

Die beiden Widerstandsgrössen ergeben sich als lineare Functionen der *beiden* Intensitäten; sollen sie jede nur von der *fremden* Intensität abhängig sein, wie wir das oben als wahrscheinlich hinstellten, so können wir das erreichen durch weitere Annahmen über Beziehungen zwischen den Constanten der Zustandsgleichungen.

Wir setzen zu dem Zwecke

$$(16)\qquad \begin{cases} \varkappa_M + g_{J,S}\gamma_{\vartheta,M} = 0, \\ \varkappa_S + g_{\vartheta,M}\gamma_{J,S} = 0. \end{cases}$$

Da die Grössen $\varkappa$ und γ als wesentlich positiv eingeführt sind, so müssen also die g wesentlich negativ sein, wie wir das in ihrer Darstellung mit Hülfe der Constanten r zum Ausdruck gebracht haben.

Würden wir diese Relationen (16) gleich von Haus aus neben den bereits benutzten

$$(9)\qquad g_{J,S} = -c_J r_{M,S} \text{ und } g_{\vartheta,M} = -c_\vartheta r_{M,S}$$

einführen, so würden sich die hier durchgeführten Rechnungeu wesentlich einfacher gestalten.

Die Gleichungen (10) würden lauten:

$$(17)\qquad \begin{cases} c_J\,d\,J + c_J c_\vartheta r_{M,S}\,d\,\vartheta = \frac{1}{\nu}\,d\,M + \frac{\gamma_{J,S}}{\nu}\left(\frac{d\,S}{d\,t}\right)^2 d\,t, \\ c_\vartheta\,d\,\vartheta + c_\vartheta c_J r_{M,S}\,d\,J = \frac{1}{\nu}\,d\,S + \frac{\gamma_{\vartheta,M}}{\nu}\left(\frac{d\,M}{d\,t}\right)^2 d\,t, \end{cases}$$

und für die Widerstandsgrössen erhalten wir die einfachen Ausdrücke:

$$(18)\qquad \begin{cases} W_M = \gamma_{\vartheta,M}\cdot\vartheta, \\ W_S = \gamma_{J,S}\cdot J, \end{cases}$$

d. h. es ist *jede der fremden Intensität direct proportional.* Wir können diese Beziehungen benutzen, um den Begriff der *absoluten* Intensität zu *definiren*, dessen wir in den Zustandsgleichungen nicht bedürfen, weil dort nur Intensitätsdifferenzen vorkommen; die Vergleichung der Werthe, die eine Widerstandsgrösse des hier behandelten Körpers für verschiedene Werthe der fremden Intensität hat, würde uns den „absoluten Nullpunkt“ dieser letzteren kennen lehren.

Electrisches und thermisches Leitvermögen von Metallen.

5. Um nun näher zu prüfen, ob die hier für Widerstandsgrössen hergeleiteten Formeln mit Erfahrungsthatsachen übereinstimmen, wollen wir zunächst den Ausdruck für W_M ins Auge fassen. Wir sehen, dass für einen jeden Körper, bei dem neben Aenderungen des *thermischen* Zustandes nur noch solche irgend einer einzigen anderen Zustandsseite zu berücksichtigen sind, die Widerstandsgrösse, die dieser letzteren zugehört, proportional ist der „absoluten" Temperatur, d. h. der Temperatur gerechnet von einem Nullpunkt an, dessen Lage sich aus den Vergleichungen der W_M *übereinstimmend für alle solche Körper* ergeben muss.

Nun wissen wir — Clausius[1]) hat seinerzeit zuerst darauf hingewiesen —, dass der *galvanische Widerstand reiner Metalle im festen Aggregatzustand* proportional der von -273° C. an gerechneten „absoluten" Temperatur zu sein scheint.

Wenn wir also annehmen, dass wir für reine feste Metalle bei Aufstellung unserer Zustandsgleichungen neben den thermischen und electrischen Vorgängen solche anderer Art, insbesondere also Gestalts- und Dichteänderungen, vernachlässigen können, so erscheint das *Clausius'sche Gesetz als eine unmittelbare Folge unserer Grundgleichungen.* Aber eben weil eine solche vernachlässigende Annahme nöthig ist, dürfen wir die Proportionalität des galvanischen Widerstandes mit der absoluten Temperatur nur angenähert bestehend erwarten. Und das ist ja auch thatsächlich der Fall.

Die weitaus meisten der bisher untersuchten Metalle zeigen, möglichst sorgfältig rein dargestellt, einen Temperaturcoefficienten des galvanischen Widerstandes, der dem Werth 0,00367 wenigstens nahekommt, z. B. nur wenig über 0,004 beträgt; Pt und Pd scheinen einen Werth kleiner als 0,00367 zu besitzen im Gegensatz zu den anderen Metallen.[2]) Nach den neueren Untersuchungen von Dewar und Fleming, die sehr tiefe Temperaturen anwandten, befolgen auch electrolytisch gereinigtes Wismuth und Quecksilber im festen Aggregat-

1) R. Clausius, Pogg. Ann. **104.** p. 650. 1858.

2) Vgl. die Zusammenstellungen in G. Wiedemann, Electricität, 2. Aufl. 1. p. 469 ff., auch J. Dewar und J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **36.** p. 271. 1893.

zustand mit genügender Annäherung das Clausius'sche Gesetz.[1])

Eisen und Nickel zeichnen sich bekanntlich durch einen vergleichsweise hohen Temperaturcoefficienten aus; ihre magnetischen Eigenschaften machen sich in dieser Weise geltend. Wir werden später, wenn wir unsere bisherigen Rechnungen auf Körper mit mehr als zwei Zustandsseiten verallgemeinern, Gelegenheit haben, auf diese Abweichungen vom Clausius'schen Gesetz noch einmal zurückzukommen.

6. Damit die Gleichungen (18) sich ausdrücklich auf den Fall beziehen, auf den sie augenscheinlich direct Anwendung finden, auf die thermischelectrischen Vorgänge in Metallen, haben wir den allgemeinen Grössen J und M die besondere Bedeutung der electrischen Potentialfunction φ und der Electricitätsmenge q zu geben, sodass sie lauten:

$$(19)\qquad \begin{cases} W_q = \gamma_{\vartheta,q} \cdot \vartheta\,, \\ W_S = \gamma_{\varphi,S} \cdot \varphi\,. \end{cases}$$

Aus der zweiten dieser Gleichungen entnehmen wir nun die zum Clausius'schen Gesetz vollkommen symmetrische Folgerung, dass

das thermische Leitvermögen reiner fester Metalle umgekehrt proportional ist deren absolutem electrischen Potential.

Bei Anwendung der üblichen Methoden, die Wärmeleitfähigkeit von Metallen zu bestimmen, befinden sich diese auf gleichem electrischen Potential wie die Erde. Den Werth dieses Erdpotentials, der nach conventioneller Festsetzung als Nullpunkt für die Rechnung mit electrischen Potentialen dient, haben wir in unseren Formeln als eine unbekannte Grösse φ_0 zu führen.

Sache des Experiments wäre es nun, zu ermitteln, ob wirklich die Metalle, wenn sie, von der Erde isolirt, eine electrische Potentialdifferenz $\psi = \varphi - \varphi_0$ gegen diese besitzen, eine andere Wärmeleitfähigkeit aufweisen als in leitender Verbindung mit der Erde.

Denken wir uns solche Versuche mit irgend einem reinen festen Metall ausgeführt und bezeichnen das dabei gefundene

---

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. London **60**. p. 76 u. 425. 1897.

Verhältniss der Wärmeleitfähigkeit bei der Potentialdifferenz Null zu der bei der Potentialdifferenz ψ mit $1+\varepsilon$, so wäre nach unserer Formel

$$1+\varepsilon = \frac{\varphi}{\varphi_0} = 1 + \frac{\psi}{\varphi_0},$$

also

$$\varepsilon = \frac{\psi}{\varphi_0};$$

und zwar müssten, wenn unsere Ueberlegungen richtig sind, *alle reinen festen Metalle* bei gleichem ψ. *denselben* Werth der Grösse ε ergeben (denselben „Potentialcoefficienten" des thermischen Leitvermögens zeigen) — mit ähnlicher Annäherung wenigstens, wie sie das Clausius'sche Gesetz befolgen. Dadurch wäre dann der Werth des conventionellen electrischen Nullpotentials in der absoluten Scala $\varphi_0 = \psi/\varepsilon$ gefunden.

Aus dem normalen Werth des electrischen Potentialgefälles in der Atmosphäre hat vor einigen Jahren F. Exner den Werth des Erdpotentials φ_0 berechnet[1]) und ihn von der Grössenordnung -10^9 Volt gefunden, einer „negativen" Ladung der Erdkugel entsprechend.

Darnach würde also positivem ψ ein negatives ε entsprechen, d. h. wir hätten für ein Metall, das eine nach der üblichen Rechnung positive Potentialdifferenz gegen die Erde besitzt, eine Wärmeleitfähigkeit zu erwarten grösser, als wenn es mit der Erde leitend verbunden wäre. Gegen den sehr hohen Werth von φ_0 sind nun aber die Potentialdifferenzen ψ, die wir einem Körper der Erde gegenüber dauernd ertheilen können, sehr klein, und darnach muss es leider als vorläufig aussichtslos bezeichnet werden, wenn man auf dem hier besprochenen Wege den absoluten Werth des Erdpotentiales ermitteln wollte.

Sonst würde sich so eine unabhängige Prüfung des oben erwähnten Ergebnisses erreichen lassen, dass φ_0 als negativ anzusehen ist; daran liesse sich dann die Frage knüpfen, ob man nicht etwa durch andere Definition dies negative Vorzeichen beseitigen solle. Denn der Sinn, in dem wir electrische Potentiale anwachsend rechnen, ist *willkürlich* festgesetzt,

1) F. Exner, Ber. d. k. k. Akad. d. Wiss. zu Wien **93**. II. p. 222. 1886.

indem wir demjenigen Körper ein höheres Potential gegenüber einem anderen zuschreiben, der an jenen die willkürlich definirte „positive“ Electricität abgiebt. Durch die entgegengesetzte Definition, die also die „negative“ Electricität als maassgebend ansieht, würde mit ψ auch φ_0 das entgegengesetzte Vorzeichen erhalten, also das positive, und man könnte dies vorziehen in dem Sinne, wie Exner im Anschluss an die unitarische Hypothese den Satz aufstellt: „Die wirklich existirende Electricitätsart ist die negative, d. h. ein Körper, der Electricität im Ueberschuss enthält, erscheint uns negativ electrisch.“

7. Wenn wir auch in den Zustandsgleichungen, aus denen wir die hier besprochenen Folgerungen gezogen haben, die Grössen J und M ausdrücklich durch φ und q ersetzen, so müssen sie uns — sollen unsere Grundlagen als brauchbar sich erweisen — auch eine vollständige Beschreibung aller thermischen und electrischen Vorgänge liefern, die gleichzeitig und miteinander verbunden in zwei einander berührenden reinen, festen Metallen sich abspielen können: es muss eine Theorie der *thermoelectrischen Erscheinungen* für solche Stoffe sich aus ihnen herleiten lassen. Die nähere Verfolgung dieses Weges möge besonderen Betrachtungen vorbehalten bleiben; es handelt sich dabei darum, von dem bisher einzig berücksichtigten Fall eines Systems aus nur zwei homogenen Körpern den Uebergang zu machen zu dem allgemeineren Fall, wo innerhalb beliebig vieler Körper die Variabeln auch von Punkt zu Punkt sich ändern können.

In ähnlicher Weise wie Boltzmann[1]) es gethan hat, fassen auch unsere Gleichungen das Problem so an, dass von vornherein neben den umkehrbaren Vorgängen auch die nicht-umkehrbaren der Wärme- und Electricitätsleitung in Rechnung gezogen werden. Mit F. Kohlrausch's eigenartiger Theorie[2]) besteht eine Verwandtschaft insofern, als auch dieser die thermischen und electrischen Vorgänge als gleichberechtigt ganz symmetrisch behandelt.

---

1) L. Boltzmann, Wiener Berichte **96**. II. p. 1258. 1887; vgl. Gll. 24 und 25 auf p. 1272.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **156**. p. 601. 1875.

Schon mehrfach ist der Versuch gemacht worden, aus Sätzen, die sich zunächst auf thermoelectrische Erscheinungen beziehen, die Eigenschaften des galvanischen Widerstandes der Metalle herzuleiten. Lorenz[1]) und Ostwald[2]) gehen davon aus, dass jeder Körper discontinuirlich zusammengesetzt sei aus Molecülen und Aether, denken sich dadurch „moleculare" Potentialsprünge gegeben und berechnen die Peltier'sche Wärmeentwickelung, die ein electrischer Strom beim Durchgang durch diese erzeugt; dadurch ergeben sich dann die Gesetze für die thatsächlich beobachtete Joule'sche Wärme, d. h. für den galvanischen Widerstand.

Von diesen Theorien unterscheidet sich also die obige Herleitung insofern, als sie sich an die direct beobachtbaren Thatsachen hält und diese nur zusammenfassend darzustellen sucht.

8. Noch eine Frage drängt sich uns hier auf, wo wir von dem electrischen und thermischen Leitvermögen der Metalle handeln. G. Wiedemann und Franz[3]) haben bekanntlich deren gegenseitige Proportionalität nachgewiesen und von Lorenz[4]) ist dann dies Gesetz unter Einfügung des Clausius'schen dahin ausgesprochen worden, dass das Verhältniss des thermischen zum electrischen Leitvermögen unabhängig von der Natur des betreffenden Metalles proportional der absoluten Temperatur sei. Aus unseren Gleichungen nun folgt für dies Verhältniss, wenn man berücksichtigt, dass es thatsächlich immer für denselben Werth φ_0 des electrischen Potentials bestimmt wird:

$$\frac{W q}{W s} = \frac{\gamma_{\vartheta, q} \cdot \vartheta}{\gamma_{\varphi, s} \cdot \varphi_0}.$$

Es müsste also $\gamma_{\vartheta,q}/\gamma_{\varphi,s}$ für jedes beliebige Metall denselben Werth besitzen. Wir haben in unseren bisherigen Annahmen keinerlei Anhaltspunkt, um in dieser Richtung etwas aussagen zu können. Die Frage, wie sich etwa einzelne von den Constanten der Zustandsgleichungen ausdrücken durch Grössen,

---

1) L. Lorenz, Wied. Ann. **13.** p. 600. 1881.

2) W. Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **11.** p. 515. 1893; auch Lord Rayleigh, Electrician **37.** p. 277. 1896.

3) G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. **89.** p. 498. 1853.

4) L. Lorenz l. c. p. 599.

die von der Natur des betreffenden besonderen Körpers unabhängig sind, die Bedeutung universeller Constanten haben, diese Frage würde besonderer Prüfung bedürfen.

Erweiterung auf drei Zustandsseiten.

9. Um die vorstehenden Herleitungen zu verallgemeinern, wollen wir nun einen Körper mit drei verschiedenen Zustandsseiten betrachten, die durch die Variabeln S, ϑ, M, J, M', J' gekennzeichnet sein mögen. Das System der Zustandsgleichungen lautet dementsprechend:

$$(20)\left\{\begin{aligned} c_\vartheta\, d\vartheta &= dS - \varkappa_S\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt + g_{\vartheta,M}\, dM + \gamma_{\vartheta,M}\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt \\ &\quad + g_{\vartheta,M'}\, dM' + \gamma_{\vartheta,M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt \\ c_J\, dJ &= dM - \varkappa_M\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + g_{J,M'}\, dM' + \gamma_{J,M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt \\ &\quad + g_{J,S}\, dS + \gamma_{J,S}\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt \\ c_{J'}\, dJ' &= dM' - \varkappa_{M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt + g_{J',S}\, dS + \gamma_{J',S}\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt \\ &\quad + g_{J',M}\, dM + \gamma_{J',M}\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt \end{aligned}\right.$$

Aus ihm kann man die Energiegleichung und damit die Darstellung der Gesammtenergie E und der drei Widerstandsgrössen W_S, W_M, $W_{M'}$ gewinnen durch eine Rechnung, die der oben durchgeführten ganz analog ist. Ihr Gang soll deshalb der Kürze wegen nur angedeutet werden.

Den Gll. (10) entsprechend bilden wir aus dem vorliegenden System, das $d\vartheta$, dJ, dJ' ausdrückt jedes durch dS, dM, dM' und die quadratischen Glieder, ein neues, in dem umgekehrt dS, dM, dM' jedes durch $d\vartheta$, dJ, dJ' und die quadratischen Glieder dargestellt sind, multipliciren dann die drei Gleichungen bezüglich mit ϑ, J, J' und addiren.

Wenn wir dann, dem früheren entsprechend, die Relationen benutzen:

$$(21)\left\{\begin{aligned} g_{J,S} &= -c^J r_{M,S}, \quad & g_{\vartheta,M} &= -c_\vartheta r_{M,S}, \\ g_{J',S} &= -c_{J'} r_{M',S}, \quad & g_{\vartheta,M'} &= -c_\vartheta r_{M',S}, \\ g_{J,M'} &= -c_J r_{M,M'}, \quad & g_{J',M} &= -c_{J'} r_{M,M'}, \end{aligned}\right.$$

die die sechs Grössen g auf drei Constanten reduciren, so schliessen sich alle Glieder mit Differentialen von Intensitätsgrössen zu einem Differential dE zusammen. In den Faktoren der quadratischen Glieder gewinnt man die Ausdrücke für die drei Widerstandsgrössen. Soll von diesen jede unabhängig von der *zugehörigen* Intensität sich zeigen, so muss man weitere Beziehungen zwischen den Constanten als gegeben betrachten; es darf, wie man leicht sieht, z. B. in der Gl. für dS (die dann ja mit ϑ multiplicirt wird) das Glied mit

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt$$

nicht vorkommen und entsprechend in den anderen beiden Gleichungen.

Die Bedingungen dafür lassen sich ohne weiteres angeben, wenn man die Rechnung mit Determinanten durchführt. Dazu schreibt man zweckmässig die Zustandsgleichungen um in die Form:

$$(20\text{a})\quad \left\{\begin{aligned} 1.\, dS + g_{\vartheta,M}\, dM + g_{\vartheta,M'}\, dM' &= c_\vartheta\, d\vartheta + \varkappa_S \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt \\ &\quad - \gamma_{\vartheta,M}\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - \gamma_{\vartheta,M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt \\ g_{J,S}\, dS + 1.\quad dM + g_{J,M'}\, dM' &= c_J\, dJ - \gamma_{J,S}\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt \\ &\quad + \varkappa_M\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - \gamma_{J,M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt \\ g_{J',S}\, dS + g_{J',M}\, dM + 1 . dM' &= c_{J'}\, dJ' - \gamma_{J',S}\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt \\ &\quad - \gamma_{J',M}\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt + \varkappa_{M'}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt. \end{aligned}\right.$$

Die erwähnten Bedingungen lassen sich dann darstellen durch:

$$(22)\qquad 0 = \begin{vmatrix} \varkappa_S & g_{\vartheta,M} & g_{\vartheta,M'} \\ -\gamma_{J,S} & 1 & g_{J,M'} \\ -\gamma_{J',S} & g_{J',M} & 1 \end{vmatrix}$$

und ganz analog zwei weitere Gleichungen. Im Fall von nur zwei Zustandsseiten können wir die entsprechende Beziehung in (16) schreiben:

$$(22\text{a})\qquad 0 = \begin{vmatrix} \varkappa_S & g_{\vartheta,M} \\ -\gamma_{J,S} & 1 \end{vmatrix};$$

man sieht leicht, in welcher Weise bei Anwendung auf noch mehr als drei Zustandsseiten sich die Formel erweitert.

Durch Einführung der Beziehungen (22) vereinfacht sich wieder die Rechnung bedeutend; als Verallgemeinerung der Gl. (17) erhalten wir

$$
(23)\quad \left\{\begin{aligned}
\frac{1}{\nu}\,dS = {} & c_\vartheta\, d\vartheta\,(1 - c_J c_{J'} r^2_{M,M'}) \\
& + c_\vartheta c_J\, dJ\,(c_{J'} r_{M,M'} r_{M',S} + r_{M,S}) \\
& + c_\vartheta c_{J'}\, dJ'\,(c_J r_{M,S} r_{M,M'} + r_{M',S}) \\
& - \frac{1}{\nu}\,\frac{\gamma_{\vartheta,M} + c_\vartheta r_{M',S}\gamma_{J',M}}{1 - c_\vartheta c_{J'} r^2_{M',S}}\left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt \\
& - \frac{1}{\nu}\,\frac{\gamma_{\vartheta,M'} + c_\vartheta r_{M,S}\gamma_{J,M'}}{1 - c_\vartheta c_J r^2_{M,S}}\left(\frac{dM'}{dt}\right)^2 dt,
\end{aligned}\right.
$$

und entsprechend gebaut die Gl. für dM und dM', wobei $1/\nu$ die aus den Factoren der linken Seiten der Gl. (20a) gebildete Determinante bedeutet.

Darnach findet man, was die Widerstandsgrössen anlangt:

$$
(24)\quad \left\{\begin{aligned}
W_S &= \frac{\gamma_{J',S} + c_{J'} r_{M,M'}\gamma_{J,S}}{1 - c_{J'} c_J r^2_{M,M'}}\,J' + \frac{\gamma_{J,S} + c_J r_{M,M'}\gamma_{J'S}}{1 - c_{J'} c_J r^2_{M,M'}}\,J, \\
W_M &= \frac{\gamma_{\vartheta,M} + c_\vartheta r_{M',S}\gamma_{J',M}}{1 - c_\vartheta c_{J'} r^2_{M',S}}\,\vartheta + \frac{\gamma_{J',M} + c_{J'} r_{M',S}\gamma_{\vartheta,M}}{1 - c_\vartheta c_{J'} r^2_{M',S}}\,J', \\
W_{M'} &= \frac{\gamma_{J,M'} + c_J r_{S,M}\gamma_{\vartheta,M'}}{1 - c_J c_\vartheta r^2_{S,M}}\,J + \frac{\gamma_{\vartheta,M'} + c_\vartheta r_{S,M}\gamma_{J,M'}}{1 - c_J c_\vartheta r^2_{S,M}}\,\vartheta.
\end{aligned}\right.
$$

Eine jede Widerstandsgrösse stellt sich also dar als *lineare Function der beiden fremden Intensitäten.*

Für den Widerstand, dem die Aenderung einer beliebigen Zustandsseite unterliegt, kommen allgemein in Betracht alle die verschiedenen nichtumkehrbaren Aenderungen der übrigen Zustandsseiten, die mit jener verbunden sind und durch die die Energiemenge, die ihr entspricht, zum Teil „zerstreut", „vergeudet" wird. So hängt z. B. W_S von $\gamma_{J,S}$ und $\gamma_{J',S}$ ab.

Durch die Formeln (24) wird eine jede Widerstandsgrösse ausser zu den γ in Beziehung gesetzt auch zu manchen Constanten, die sich auf umkehrbare Zustandsänderungen und Wechselwirkungen beziehen, zu den verschiedenen c und r nämlich.

Die Widerstandsgrössen der Metalle mit Rücksicht auf deren Cohäsion.

10. Wir wollen nun näher sehen, ob die Formeln, die wir hier abgeleitet haben, uns thatsächlich von Nutzen sind für die beschreibende Zusammenfassung alles des, was wir erfahrungsgemäss über die Widerstandsgrössen wissen. Oben sahen wir, dass die einfachen Gleichungen (19) offenbar wenigstens in erster Annäherung die Gesetze des electrischen und thermischen Widerstandes von reinen festen Metallen darstellen. Können wir nun vielleicht einen besseren Anschluss unserer Formeln an die Erfahrung erreichen, indem wir bei den Metallen noch eine dritte Art von Zustandsänderung neben der electrischen und thermischen berücksichtigen?

Insbesondere der *electrische* Widerstand von Metallen ist ja sehr genauer Messung zugänglich, und dabei zeigt es sich, dass er keineswegs allein durch die Temperatur des betreffenden Metalles bestimmt ist; ein chemisch wohl definirtes reines Metall kann bei gleicher Temperatur wesentlich verschiedene Widerstände haben, je nach der Behandlung, der es unterworfen gewesen ist. „Structuränderungen“, wie man wohl zu sagen pflegt, haben einen sehr merkbaren Einfluss auf den electrischen Widerstand. Derselbe Draht hat im *„harten“* Zustand eine andere Leitfähigkeit als im *„weichen“*. Es ist also, ganz allgemein und unbestimmt ausgedrückt, die *Cohäsion* der Metalle, die sich hier zur Geltung bringt; freilich kann man ihren Einfluss bisher kaum anders als in qualitativer Beziehung formuliren.

Darum lohnt sich denn vielleicht der Versuch, diese Eigenschaft der Metalle dadurch der näheren Berücksichtigung und Untersuchung, ja weiterhin der Messung zugänglich zu machen, dass wir auch sie den anderen Zustandsseiten formal ganz gleich behandeln.

Wir führen eine *„Cohäsionsintensität“* J und eine *„Cohäsionsquantität“* M ein, die wir zunächst lediglich durch die Beziehungen definiren, in denen sie zu einander und zu anderen, uns vertrauten Zustands-Variabeln stehen. Um der Vorstellung wenigstens etwas zu Hülfe zu kommen, können wir J auch als den augenblicklichen *Härtegrad* des betreffenden Metalls bezeichnen.

Wenn wir nun in dem oben gegebenen System von Zustandsgleichungen die Variabeln J' und M' auf die electrische Zustandsseite beziehen und dementsprechend durch φ und q ersetzen, so stellt uns vor allem die 2. Gleichung in der Gestalt:

$$c_J dJ = dM - \varkappa_M \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt - c_J r_{M,q}\, dq + \gamma_{J,q}\left(\frac{dq}{dt}\right)^2 dt$$
$$- c_J r_{M,S}\, dS + \gamma_{J,S}\left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt$$

die Beziehung zwischen der Cohäsion und den beiden anderen Zustandsseiten des Metalls dar.

Sie besagt, was zunächst die umkehrbaren Aenderungen anlangt, folgendes:

Denken wir uns durch äussere Einflüsse, durch von aussen wirkende „Kräfte", ohne Electricitäts- und Wärmezufuhr, also bei constantem q und S, eine bestimmte Aenderung der Cohäsions-Intensität dJ hervorgerufen, so entsprechen dieser bei verschiedenen Metallen verschiedene Aenderungen der Cohäsionsquantität M, um so grössere, je grösser die Constante c_J die dem betreffenden Metall zukommt. Metalle, für die die Constante c_J einen verhältnissmässig hohen Werth hat, erscheinen uns *ihrer Natur nach* „weich", während den „harten" Metallen relativ kleine Werthe von c_J zukommen — wenigstens *können* wir diese Ausdrücke in diesem Sinne gebrauchen, in Analogie damit, dass wir die verschiedenen Körper als mehr oder weniger „magnetisch", d. h. magnetisirbar, bezeichnen, je nach dem Werthe ihrer Permeabilität. Jedes Metall kann nun je nach den Einflüssen, denen es unterliegt, verschiedene „Härtegrade" J annehmen, wie auch seine anderen Intensitäten, Temperatur, electrisches Potential etc., variabel sind. Auf den „Härtegrad" eines gegebenen Körpers hat erfahrungsgemäss vor allem die Aenderung seines thermischen Zustandes Einfluss. Die Beziehung

$$\frac{\partial J}{\partial S} = - r_{M,S}$$

berücksichtigt diese (umkehrbare) Abnahme des Härtegrades bei Wärmezufuhr. Ganz entsprechend stellt

$$\frac{\partial J}{\partial q} = - r_{Mq}$$

den Einfluss einer Electricitätszufuhr dar, von dem wir bisher wohl noch nichts wissen (vgl. weiter unten).

Neben den umkehrbaren Aenderungen des Härtegrades laufen die nicht-umkehrbaren einher, die uns mit jenen vereint erst ein vollkommenes Bild der möglichen Vorgänge bieten.

Wenn wir zunächst wieder die Cohäsion für sich allein betrachten, so sehen wir, dass entgegengesetzt gleichen Aenderungen des Härtegrades J Aenderungen von M entsprechen, die ihrem absoluten Werth nach verschieden sind: einer Aenderung von J um $+i$ entspricht nämlich eine solche von M um

$$m' = c_J i + \varkappa_M \frac{(m')^2}{d t},$$

und der entgegengesetzt gleichen Aenderung entspricht:

$$m'' = - c_J i + \varkappa_M \frac{(m'')^2}{d t};$$

je grösser also $\varkappa_M$, um so grösser ist die Differenz zwischen den absoluten Werthen von m' und m'', derart, dass stets $[m'] - [m''] > 0$; von der Grösse der Constanten $\varkappa_M$ hängt es also ab, ob bei einer völlig rückgängig gemachten Aenderung von J kleinere oder grössere Aenderungen der Cohäsionsquantität M übrig bleiben. Die *Remanenz*-Erscheinungen auf dem Gebiete der Cohäsion sind durch $\varkappa_M$ quantitativ bestimmt. Die Bedeutung der beiden Constanten $\gamma_{J,S}$ und $\gamma_{J,q}$ ergiebt sich leicht: mit den umkehrbaren Aenderungen, die J bei Veränderlichkeit von S und q erfährt, sind stets noch andere, wesentlich positive verbunden, die ihrer Grösse nach ausser von den Constanten γ noch von der *Geschwindigkeit* abhängen, mit der sich S bez. q ändern. Daher kommt es, dass man den Härtegrad von Metallen durch den Process des sog. *Ablöschens* wesentlich steigern kann: denn aus der Gleichung

$$\partial J = - r_{M,S} d S + \frac{\gamma_{J,S}}{c_J} \left(\frac{d S}{d t}\right)^2 d t,$$

die sich nur auf das Verhalten von J bei thermischen Vorgängen bezieht, entnehmen wir für die Aenderung des Härtegrades bei Zufuhr der Wärmemenge $S_2 - S_1$:

$$J_2 - J_1 = - r_{M,S}(S_2 - S_1) + \frac{\gamma_{J,S}}{c_J} \int_1^2 \left(\frac{d S}{d t}\right)^2 d t$$

und andererseits bei Abfuhr derselben Wärmemenge:

$$J_1' - J_2 = -r_{M,S}(S_1 - S_2) + \frac{\gamma_{J,S}}{c_J}\int\limits_2^1 \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt;$$

darnach bleibt eine Steigerung des Härtegrades übrig:

$$J_1' - J_1 = \frac{\gamma_{J,S}}{c_J}\int\limits_1^1 \left(\frac{dS}{dt}\right)^2 dt,$$

die um so grösser, je grösser die Geschwindigkeit des Wärmeaustausches ihrem absoluten Werthe nach. Darum die Vorschrift, zum Zweck der Härtung die Abkühlung des Metalles möglichst schnell vorzunehmen.[1])

Ganz entsprechende Verhältnisse zeigt uns die Wechselwirkung zwischen Electricität und Härte, nur dass wir diese noch kaum kennen.

Wenn wir also für die Cohäsion den Ansatz in ganz derselben Form (Gl. 25), wie für die anderen Zustandsseiten machen, so können wir mancherlei charakteristische Erscheinungen mit in Rechnung ziehen, und die dabei maassgebenden Grössen zu anderen leicht in Beziehung setzen.

11. Für den electrischen Widerstand eines Metalles erhalten wir nun als vollständigeren Ausdruck im Vergleich zu dem früher gewonnenen:

$$(26) \qquad W_q = \frac{\gamma_{\vartheta,q} + c_\vartheta r_{M,S}\gamma_{J,q}}{1 - c_J c_\vartheta r^2_{M,S}}\,\vartheta + \frac{\gamma_{J,q} + c_J r_{M,S}\gamma_{\vartheta,q}}{1 - c_J c_\vartheta r^2_{M,S}}\,J;$$

er ist eine lineare Function der Temperatur und des „Härtegrades“. Die sämmtlichen hier vorkommenden Constanten sind als positiv angenommen; wir können ferner schliessen, dass die Grössen wie $c_J c_\vartheta r^2_{M,S}$ (Producte zweier g) kleiner als 1 sind[2]); darnach sind die constanten Factoren von ϑ und J positiv. Uebrigens können wir den Ausdruck für W_q etwas vereinfachen, wenn wir darauf Rücksicht nehmen, dass ein directer Einfluss der Electricität auf die Härte offenbar nur in sehr geringem Maasse vorhanden ist (denn sonst müsste

1) Die genauere Erörterung solcher Kreisprocesse, des „Anlassens“ etc. möge für später vorbehalten bleiben.

2) Sonst könnte ν (in 13 etc.) negativ sein.

Durchleiten eines Stromes bei möglichst constant gehaltener Temperatur mit J auch W_q merklich ändern, was bisher nicht sicher nachgewiesen ist[1]), und dementsprechend in erster Annäherung ($r_{M,q} = 0$ und) $\gamma_{J,q} = 0$ setzen.

Dann erhalten wir:

$$(26\text{a}) \qquad W_q = \frac{\gamma_{\vartheta,q}}{1 - c_\vartheta c_J r^2_{M,S}} (\vartheta + c_J r_{M,S} J).$$

Der electrische Widerstand eines Metalles steigt also bei ungeänderter Temperatur mit wachsendem Härtegrade.

Thatsächlich lehrt denn auch die Erfahrung, dass durchgängig „weiche Drähte besser leiten als harte."

Durch Versuche insbesondere von Barus[2]) ist nachgewiesen, dass Härtung des Stahles dessen electrischen Widerstand ganz erheblich (auf das zwei bis dreifache) steigert. Da aber Stahl nicht als „reines" Metall gelten kann, können wir in diesem Nachweis keine strenge Bestätigung unserer Formel sehen.

Indess zeigen doch die Ergebnisse der sorgfältigen Versuche, die Strouhal und Barus[3]) über den galvanischen Widerstand von Stahl bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Härtegrade angestellt haben, eine beachtenswerthe Uebereinstimmung mit einer näheren Folgerung, die wir aus Gleichung (26a) ziehen könnnen.

Führen wir in diese die gewöhnliche Celsiustemperatur $\mathrm{t} = \vartheta - a$, wo $a = 273$, ein, so können wir sie schreiben, wenn $\omega = \gamma_{\vartheta,q} / (1 - c_\vartheta c_J r^2_{M,S})$:

$$W_q = \omega (a + \mathrm{t} + c_J r_{M,S} J)$$

oder also

$$W_q = \omega (a + c_J r_{M,S} J) \left(1 + \frac{1}{a + c_J r_{M,S} J} . \mathrm{t}\right).$$

Es hängen also der Widerstand eines Metalles von beliebigem Härtegrad bei der Temperatur $\mathrm{t} = 0$:

$$w_0 = \omega (a + c_J r_{M,S} J)$$

und sein „Temperatur-Coëfficient", berechnet für diese Temperatur:

1) G. Wiedemann, Electricität, 2. Aufl., **1.** p. 519. 1893.
2) C. Barus, Wied. Ann. **7.** p. 385. 1879.
3) V. Strouhal u. C. Barus, Wied. Ann. **20.** p. 525. 1883.

$$\alpha = \frac{1}{a + c_J\, r_{M,S}\, J}$$

beide vom Härtegrad J ab, derart, dass mit wachsendem J w_0 wächst, α abnimmt, *das Product beider aber constant bleibt.*

Strouhal und Barus haben, um α zu ermitteln, die Aenderung des Widerstandes in dem mässigen Intervall von 10 bis 35° C. ermittelt, in dem man näherungsweise J als von t unabhängig ansehen kann, und geben für verschieden harte Stahlstäbe folgende Werthe des (specifischen) Widerstandes w_0 bei 0° (in Mikrohm . cm) und des Temperaturcoefficienten α:

Stahl	w_0	α	$w_0 \cdot \alpha$
Glashart	45,7	0,00161	0,0736
Hellgelb angelassen	28,9	0,00244	0,0705
Gelb „	26,3	0,00280	0,0736
Blau „	20,5	0,00330	0,0676
Hellblau „	18,4	0,00360	0,0662
Weich	15,9	0,00423	0,0673

Die zugefügte letzte Columne zeigt, dass das Product $w_0\,\alpha$ durch alle Härtegrade thatsächlich sehr nahe constant bleibt. Das bedeutet, allgemein gesprochen, dass sich *der Widerstand additiv aus zwei Theilen zusammensetzt, von denen der eine,* $w_0\,\alpha\,t$, *nur von der Temperatur, der andere,* w_0, *nur vom Härtegrade abhängt,* wie das unsere Formel auch verlangt.

Stellt man also den Widerstand eines Metalles als Function der Temperatur allein durch Curven für verschiedene Härtegrade dar, so laufen alle diese Curven einander parallel.

Von Dewar und Fleming[1]) sind zwei Proben sehr reinen Eisens untersucht worden, sie geben folgende Werthe für w_0 (in cgs) und α (freilich aus dem Intervall 0 bis 100° berechnet):

w_0	α	$w_0\,\alpha$
10 512	0.00544	57,2
9 065	0.00625	56,6

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **36.** p. 271. 1893.

also auch hier Constanz von $w_0 \alpha$, vgl. dazu den nahe parallelen Verlauf der beiden Curven zwischen -200 und $+200^\circ$.

Man wird also allgemein Differenzen in den specifischen Widerständen und Temperaturcoefficienten bei verschiedenen Proben desselben Metalles, die alle als „sehr rein“ bezeichnet werden können, aus deren verschiedenem Härtegrad erklären dürfen, sobald die Producte $w_0 \alpha$ übereinstimmen.

Barus[1]) hat bereits vorgeschlagen, die Differenz, die der specifische Widerstand eines beliebigen Stahles gegen den eines möglichst weichen von gleicher Temperatur zeigt, als Maass für die „Härte“ des ersteren zu nehmen. Unsere Formel giebt nun die nähere Begründung dafür, dass man durch solche Widerstandsmessungen ein Maass für den Härtegrad J erlangen kann. Es würde sich nur noch darum handeln, für diese Scala brauchbare „Fixpunkte“ zu definiren.

Wenn auch bei anderen Metallen die Aenderungen des Härtegrades und mit ihm des Widerstandes in geringerem Umfange auftreten, so ist doch stets zu beachten, dass ein jedes Metall bei cyklischer Temperaturänderung im allgemeinen keineswegs mit der alten Temperatur auch die alte Härte wieder erlangt. Die Thatsache, dass der Widerstand bei Rückkehr zu einer bestimmten Temperatur sich oft sehr merklich geändert, meist vergrössert zeigt[2]), erklärt sich daraus ohne weiteres.

12. Erwärmen wir ein Metall allmählich, so ändert sich mit seiner Temperatur zugleich auch sein Härtegrad. Betrachten wir also bei solchen Versuchsreihen den Widerstand als Function der Temperatur allein, so können wir nach Gleichung (26) nicht in aller Strenge eine lineare Beziehung zwischen beiden erwarten.

Nach den Versuchen z. B. von Dewar und Fleming gestaltet sich diese Beziehung vielmehr so, dass bei einigen Metallen ein verzögertes, bei anderen ein beschleunigtes Anwachsen des Widerstandes mit steigender Temperatur zu erkennen ist. Zur ersten Gruppe, mit einem Temperaturcoefficienten $\alpha < 0{,}00367$, gehören namentlich Platin und Palladium, die zweite mit $\alpha > 0{,}00367$ ist vertreten vor allem durch Eisen

1) C. Barus, l. c.
2) G. Wiedemann, Electricität, 2. Aufl., 1. p. 473. 492 f. 1893.

und Nickel. Darnach scheint es, als ob die magnetischen Eigenschaften hier maassgebend seien, und eine genauere Discussion würde erst möglich sein, wenn wir neben den drei bisher behandelten Zustandsseiten: Cohäsion, Wärme, Electricität, noch die des Magnetismus mit in Rechnung zögen.

Bekanntlich zeigt sich namentlich bei Wismuth der electrische Widerstand sehr abhängig von der magnetischen Feldstärke und zwar nach den neueren Versuchen von Dewar und Fleming[1]) in besonders hohem Maasse bei sehr niederen Temperaturen. Während er ausserhalb eines magnetischen Feldes nahezu proportional mit der absoluten Temperatur ansteigt, zeigt er in kräftigen Feldern zunächst bei tiefen Temperaturen einen starken Abfall mit wachsender Temperatur, um dann jenseits eines Minimums wieder mässig anzusteigen. Die Lage des Minimums hängt von der Feldstärke ab.

An die Curven, die Dewar und Fleming für Temperaturen zwischen -200^0 und $+20^0$ C. ermittelten, schliessen sich übrigens die von Henderson[2]) zwischen 5^0 und 85^0 und von Drude und Nernst[3]) bis zur Schmelztemperatur festgelegten gut an.

Um diese eigenthümliche Abhängigkeit des electrischen Widerstandes von Wismuth von Temperatur und Feldstärke theoretisch zu discutiren, müssten wir vor allem in der Lage sein, den Zusammenhang zwischen Cohäsion und Magnetismus namentlich bei niederen Temperaturen zu überblicken.[4]) Ein Charakteristicum aber, das Dewar und Fleming hervorheben, ergiebt sich aus unseren Formeln jedenfalls: Wenn auch Wismuth beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ein „unendlich guter“ Leiter sein sollte, so kann ihm doch hier

1) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. London **60.** p. 425. 1897.

2) J. B. Henderson, Wied. Ann. **53.** p. 912. 1894; Phil. Mag. (5) **38.** p. 488. 1894.

3) P. Drude u. W. Nernst, Wied. Ann. **42.** p. 568. 1891.

4) Es bleibt auch noch zu ermitteln, ob wir wirklich den Widerstand des Bi allein messen, oder etwa mit irgend welchen electromotorischen Gegenkräften vermengt; Lenard (Wied. Ann. **39.** p. 619. 1890) fand bekanntlich verschiedene Werthe mit Gleich- und Wechselstrom; wie steht es damit bei sehr tiefen Temperaturen?

durch blosse Wirkung eines magnetischen Feldes ein endlicher Widerstand verliehen werden.

Die additive Zusammensetzung der Widerstandsgrössen aus Gliedern, die einzeln von den wirkenden Factoren abhängen, ist wesentliches Merkmal unserer Theorie. Damit ist denn auch gegeben, dass die Formeln sich besser auf den Widerstand beziehen, als auf die Leitfähigkeit, wie man das sonst wohl vorzieht.

13. Der Formel für den electrischen Widerstand ganz entsprechend stellt eine andere den „*thermischen Widerstand*" als lineare Function von absolutem electrischen Potential und Härtegrad dar. Setzen wir nach dem, was wir oben über die Wechselwirkung zwischen Electricität und Cohäsion sagten, die Constante $r_{M,q} = 0$, so können wir sehr einfach schreiben:

$$W_S = \gamma_{\varphi,S} \cdot \varphi + \gamma_{J,S} \cdot J, \tag{27a}$$

wo $\gamma_{\varphi,S}$ und $\gamma_{J,S}$ maassgebend für die nicht-umkehrbare Erhöhung des Potentials bez. des Härtegrades sind, die eine Wärmezu- und abfuhr neben den umkehrbaren Aenderungen dieser Grössen bewirkt.

Thatsächlich hat F. Kohlrausch[1]) für Stahl (also freilich kein reines Metall) eine starke Abnahme der thermischen Leitfähigkeit mit steigender Härte nachgewiesen. Dass dabei Proportionalität mit dem electrischen Leitvermögen gewahrt bleibt, trifft nach unseren Formeln (26a) und (27a) vermuthlich nur angenähert zu.

14. Endlich liefern uns die Gleichungen (24) einen Ausdruck noch für eine dritte Widerstandsgrösse, für diejenige nämlich, die bei Aenderungen der Cohäsionsquantität M auftritt und als lineare Function des electrischen Potentials und der absoluten Temperatur, in praxi der letzteren allein, erscheint.

Wir haben den Begriff der Cohäsion und die entsprechenden Variabeln J und M eingeführt ohne jede Bezugnahme auf die geometrische Gestalt der betreffenden Körper und auf die räumliche Anordnung der Einflüsse, die von aussen auf ihn wirken. Erst wenn wir dies thun, werden uns die Erscheinungen, die ganz allgemein als Cohäsionsänderungen zu be-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **33**. p. 678. 1888.

zeichnen sind, unter dem Namen Elasticität als Gestalts- und Dichteänderungen vertrauter, der experimentellen Verfolgung und der quantitativen Messung besser zugänglich.

Auch für alle diese Vorgänge sind Widerstandsgrössen in Rechnung zu setzen, die bei dem Uebergang der Zustandsänderung von einem Körper zum anderen, bez. von einem Körpertheil zum anderen, eine Rolle spielen und der theilweisen „Energiezerstreuung" dabei Rechnung tragen. Man fasst diese Vorgänge insbesondere bei festen Körpern als die der „inneren Reibung" zusammen.

Unsere Grösse W_M in Gleichung (24) liefert uns offenbar ein ganz allgemeines Maass für diese Verhältnisse, noch ohne specielle Rücksicht auf die jeweiligen geometrischen Besonderheiten.

Dass die innere Reibung der Metalle, auf die wir hier in erster Linie Bezug nehmen, mit steigender Temperatur stark anwächst, wie es unsere Formel verlangt, ist bekannt. Wir können am einfachsten vielleicht uns davon überzeugen, wenn wir auf diejenigen elastischen Vorgänge in Metallen zurückgreifen, die nach ihrem zeitlichen Verlauf als tonerregend sich uns verrathen können. Ein Versuch zeigt, dass Glocken, die bei gewöhnlicher Temperatur gut klingen, erhitzt diese Eigenschaft verlieren; man hat dies wohl dahin zu deuten, dass wegen starker Zunahme des „inneren Widerstandes" die erregten Schwingungen durch Umsetzung in Wärme ($\gamma_{\vartheta, M}$)[1]) zu schnell gedämpft werden, als dass sie noch den Eindruck eines „Tones" hervorrufen könnten.

Auf der Verschiedenheit des inneren Widerstandes beruht es wohl auch (vermuthlich nicht allein darauf), dass die verschiedenen Metalle in so verschiedenem Maasse geeignet sind, als Glockenmaterial zu dienen. Dewar und Fleming[2]) weisen darauf hin, dass diejenigen reinen Metalle, die hierzu besonders sich eignen: Silber, Aluminium, Gold und Kupfer, auch das grösste electrische Leitvermögen besitzen, während auf der anderen Seite Blei, Thallium, Zinn und Palladium als solche zu nennen sind, die schlechte Leiter der Electricität und schwer zum Tönen zu bringen sind. In unserer Bezeichnungsweise

1) Vgl. dazu E. Warburg, Pogg. Ann. **137.** p. 632. 1869.

2) J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) **36.** p. 296. 1893.

würde das also Parallelismus zwischen den verschiedenen W_q und W_M bedeuten, gerade wie das Gesetz von G. Wiedemann und Franz einen solchen zwischen den W_q und W_S constatirt. Die obigen Formeln würden beide auf Proportionalität zwischen den den einzelnen Metallen zukommenden Constanten, insbesondere den verschiedenen γ, zurückführen.

Durch meine vorstehenden Ausführungen ist von dem ausgedehnten Gebiet, dass die Gesetze der Widerstandsgrössen behandelt, nur erst ein kleiner Theil berührt worden; ich brauche die noch zu erörternden Fragen nicht erst aufzuzählen. Schon wenn wir beim electrischen Widerstand metallischer Körper bleiben, bieten sich uns die Legirungen dar als solche, die vermöge ihrer variabeln Zusammensetzung eine besondere Discussion ihrer mannichfachen Eigenthümlichkeiten beanspruchen. Ich kann vorläufig nur die Hoffnung aussprechen, dass auch hier die Grundsätze zum Ziele führen werden, die uns oben auf dem Wege einer, wenn man so sagen will, rein energetischen Herleitung die Gesetze der Widerstandsgrössen reiner Metalle geliefert haben.

---

15. Den Gang und die Ergebnisse der vorliegenden Erörterung können wir in folgenden Sätzen zusammenfassen:

Als Grundlage dient uns das System der „Zustandsgleichungen", das dem zu behandelnden Körper zukommt und seine verschiedenen Zustandsseiten in ihrer Beziehung zu einander darstellt (Gll. (1), (8), (20)).

Mit Hülfe der Annahme, dass zwischen den constanten Coefficienten desselben gewisse Reciprocitätsbeziehungen bestehen, können wir aus diesem System die „Energiegleichung" herleiten, wie sie dem allgemeinen Fall nicht-umkehrbarer Vorgänge entspricht (Gll. (6), (12)).

Den Einfluss, den benachbarte Körper bei ihren Zustandsänderungen aufeinander ausüben, brauchen wir dann nur dadurch zu formuliren, dass wir die Gesammtenergie derselben constant setzen und ferner ebenso die verschiedenen Quantitätsgrössensummen (Gll. (7)).

Daraus ergeben sich uns die verschiedenen „Intensitätsgesetze" nach Art des Ohm'schen (Gleichung (5)) und überdies die

Darstellung der Widerstandsgrössen durch die Constanten und Variabeln der Zustandsgleichungen, also deren Abhängigkeit vom Zustand des Körpers (Gll, (14), (15)).

Durch Einführung weiterer Beziehungen zwischen den Constanten können wir der Forderung genügen, dass jede Widerstandsgrösse von der zugehörigen Intensität unabhängig sei (Gll. (16), (22)).

In dem besonderen Fall, wo nur thermische und electrische Eigenschaften nebeneinander berücksichtigt werden, ergiebt sich das Clausius'sche Gesetz für den electrischen Widerstand der Metalle und ein entsprechendes für deren thermisches Leitvermögen (Gll. (19)).

Im allgemeineren Fall ist es charakteristisch für unsere Folgerungen, dass eine jede Widerstandsgrösse sich additiv zusammensetzt aus Theilen, die jeder einzeln von einer der „fremden" Intensitäten abhängen (Gll. (24)).

Durch rein formale Einführung der als Cohäsion zu bezeichnenden Eigenschaft lassen sich insbesondere für den electrischen Widerstand weitere Besonderheiten, die dieser zeigt, wiedergeben; seine Abhängigkeit von der „Härte" des Metalles wird formulirt (Gl. (26)).

Das gleiche gilt für das thermische Leitvermögen und überdies findet auch die „innere Reibung" der Metalle ihren Ausdruck im Zusammenhang mit den beiden anderen Widerstandsgrössen (Gl. (27)).

Leipzig, 16. October 1897.

(Eingegangen 18. October 1897.)

12. *Electrische Beobachtungen bei Luftfahrten unter Einfluss der Ballonladung;* *von R. Börnstein.*

Während die luftelectrischen Verhältnisse der unmittelbar über dem ebenen Erdboden gelegenen Schichten durch zahlreiche Beobachter erforscht sind, und das bezügliche Thatsachenmaterial dauernde Bereicherungen erfährt, besitzen wir ein sehr viel geringeres Maass von Kenntnissen bezüglich der Electricitätsvertheilung in den höheren Schichten der Atmosphäre. Wie werthvoll derartige Studien auch für das Verständniss der Gewitterbildung und vieler anderer atmosphärischer Vorgänge sein müssten, es ist bisher über die electrischen Zustände in den oberen Luftschichten so wenig bekannt, dass die verschiedensten Hypothesen sich jenes Gebietes bemächtigen konnten, ohne jedoch eine Entscheidung zu Gunsten einer der ausgesprochenen Meinungen herbeizuführen.

Um diesen Zustand zu verstehen, braucht man sich freilich nur zu vergegenwärtigen, wie leicht und einfach in der Ebene eine Beobachtungsreihe gewonnen werden kann. Es bedarf dazu nur eines in passender Höhe angebrachten Flammen- oder sonstigen Collectors und eines Electrometers, welches die Potentialdifferenz zwischen diesem Collector und einem zweiten von anderer Höhe (oder dem Erdboden) zu messen gestattet. Franz Exner, Elster und Geitel sowie viele andere Beobachter haben in solcher Art gearbeitet und konnten die Lage der Niveauflächen an den Beobachtungsorten feststellen. Es zeigten sich Verhältnisse, die den Erdball als einen mit negativer Electricität geladenen Leiter erscheinen lassen, und dieser Auffassung entspricht es, dass die Niveauflächen den ebenen Erdboden in paralleler Anordnung begleiten, über jeder Unebenheit aber eine entsprechende Ausbiegung zeigen. Ein Berg also bewirkt eine nach oben convexe Wölbung der Niveauflächen, und es reicht diese Unregelmässigkeit um so weiter hinauf, je höher der Berg ist. Demnach müssen über dem Berge die Niveauflächen zusammengedrängt sein, und das Potentialgefälle in verticaler

Richtung hat einen höheren Werth, als es an derselben Stelle ohne Vorhandensein des Berges haben würde.

Aus dieser Ueberlegung ergiebt sich, dass die auf Berggipfeln angestellten Beobachtungen nicht im Stande sind, die Vertheilung der electrischen Spannung in der Höhe erkennbar zu machen. Es konnten also derartige Studien mit Aussicht auf Erfolg erst dann unternommen werden, als man den Luftballon für den Dienst der experimentellen Forschung heranzuziehen begann und also ohne störende Einwirkung des Bodens an die zu untersuchenden Stellen der Atmosphäre zu gelangen vermochte. Die geeignete Methode der Beobachtung war durch die äusseren Verhältnisse gegeben. Man musste zwei unter sich und vom Ballon isolirte Collectoren in verschiedenen Höhen anbringen und mit den Blättchen bez. dem Gehäuse des Electrometers verbinden, so dass die Divergenz der Blättchen als Maass für das verticale Potentialgefälle dienen konnte. F. Exner[1]), dem wir wesentliche experimentelle Bereicherung unserer Kenntnisse von der Electricitätsvertheilung in den unteren Schichten verdanken, hat die Hypothese aufgestellt, dass ein Theil der negativen Erdladung durch emporsteigenden Wasserdampf der Atmosphäre zugeführt werde. Es ist aber diese Meinung nur dann haltbar, wenn das atmosphärische Potentialgefälle einen mit wachsender Höhe zunehmenden Werth hat, und um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurden die meines Wissens ersten Messungen des Potentialgefälles vom Ballon aus unternommen. Zunächst ergab eine Beobachtungsreihe von Lecher[2]) am 6. Juni 1885 bei Wien zwischen 440 und 660 m Höhe unverändert 193 Voltmeter Potentialgefälle; eine weitere Fahrt unternahm am 15. September 1892 J. Tuma[3]) von Wien aus und sah von 410 bis 1900 m Höhe das Potentialgefälle von 40 bis 70 Volt beständig zunehmen. Während nun diese Wahrnehmungen der Exner'schen Hypothese günstig zu sein schienen, hat sich das Gegentheil bei einer erheblich grösseren Zahl von Fahrten ergeben. So beobachtete G. Le Cadet bei zwei Fahrten,

1) Exner, Wien. Ber. **96** (2). p. 419. 1887; Exner, Repert. **24.** p. 225, 274. 1888.

2) Lecher, vgl. Exner l. c.

3) Tuma, Wien. Ber. **101** (2a). p. 1556. 1892.

über welche Ch. André[1]) berichtet, am 1. und 9. August 1893, und ferner am 24. März 1897[2]) bis zu Höhen von bez. 1300, 1745 und 2300 m deutliche Abnahme des Potentialgefälles mit wachsender Höhe; die gleiche Wahrnehmung konnte ich[3]) am 18. August und 29. September 1893 bei Fahrten machen, die sich bis zu 3790 bez. 3940 m Höhe erstreckten; und in völliger Uebereinstimmung hiermit fand O. Baschin[4]) bei einem am 17. Februar 1894 unternommenen Aufstieg, der bis zu 3800 m Höhe führte, gleichfalls Sinken des Gefälles mit wachsender Erhebung. Endlich hat auch Tuma seine oben erwähnten ersten Ergebnisse nicht bestätigt gefunden bei den seither von ihm ausgeführten drei weiteren Fahrten.[5]) Hiernach scheint es, dass die Exner'sche Hypothese nicht mehr mit der Erfahrung in Einklang steht, und es ist also behufs Gewinnung und Begründung einer anderen Auffassung über das Zustandekommen der beobachteten Electricitätsvertheilung überaus wünschenswerth, dass die bisherigen Beobachtungen einer strengen Kritik unterzogen und durch fernere Messungen vervollständigt werden.

Insbesondere werden die entsprechenden Erwägungen sich mit demjenigen Einfluss zu beschäftigen haben, welchem die Messungen seitens der electrischen Ladung des Ballons ausgesetzt sind. Im Augenblick der Abfahrt hat der Ballon, den wir zunächst, wie es in den meisten Fällen zutrifft, als leitend annehmen, die gleiche Ladung wie die Erdoberfläche. Da die beiden Collectoren unterhalb des Ballonkorbes angebracht sind, so wird also die Ballonladung von oben her in entgegengesetztem Sinne einwirken, wie die Erdladung, und eine Verringerung des gemessenen Potentialgefälles herbeiführen. Wenn die Ladung des Ballons während der Fahrt unverändert bleibt, ist sie ohne Einfluss auf den Gang, welchen der Werth des Potentialgefälles mit wachsender Höhe zeigt, und beeinflusst

---

1) André, Compt. rend. **117.** p. 729. 1893.

2) Le Cadet, Compt. rend. **124.** p. 761. 1897.

3) Börnstein, Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin **13.** p. 35. 1894 (Beilage zu Wied. Ann. **51.** 1894); Ztschr. f. Luftsch. **13.** p. 111. 1894.

4) Baschin, Ztschr. f. Luftschiff. **13.** p. 98, 135. 1894. Met. Ztschr. **11.** p. 351, 392. 1894.

5) Tuma, Mündliche Mittheilung.

nur dessen absoluten Werth. Im allgemeinen liegt aber dieser Fall nicht vor, sondern wahrscheinlich nimmt die Ballonladung beständig ab. Zunächst wirkt dahin das Auswerfen des aus Sand bestehenden Ballastes. Die Gasfüllung dehnt sich im Aufsteigen aus, und es tritt dabei aus der unten im Ballon vorhandenen Oeffnung Gas heraus. Ohne solche Oeffnung würde der Ballon platzen, und wenn nicht durch ein Ventil der Eintritt äusserer Luft verhindert ist, kommt zu jenem Gasverlust auch noch ein weiterer durch Diffusion. Der hieraus resultirende Verlust an Tragkraft muss durch Gewichtsverminderung (Ballastwerfen) ausgeglichen werden. Da aber das Auswerfen von Sand meistens langsam geschieht, indem man einen der mitgenommenen kleinen Sandsäcke über den Korbrand hinaushebt und den Inhalt in mässig dickem Strahl hinausfliessen lässt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass hierbei schon ein electrischer Ausgleich mit der Umgebung nahezu erzielt wird. Die gleiche Wirkung muss ferner auch eintreten durch die zur Feststellung des Potentialgefälles dienenden Collectoren. Denn obwohl dieselben während jeder Messung natürlich isolirt sind, ist es doch zur Controlle eben dieser Isolation nöthig, hin und wieder die einzelnen Apparattheile durch Berühren leitend mit dem Ballon zu verbinden. Auch das Einfüllen neuer Flüssigkeit in die gewöhnlich benutzten Wassercollectoren wirkt in gleichem Sinne, nämlich dahin dass während dieser Zeiten der betreffende Collector den Ballon in electrisches Gleichgewicht mit der Umgebung zu setzen sucht.

Wenn aber auf solche Arte die anfänglich negative Ballonladung während der Fahrt abnimmt, so verringert sich auch ihr Einfluss auf das Ergebniss der Messung; der gemessene Werth des Potentialgefälles erscheint zwar durch die Ballonladung zu klein, aber um einen abnehmenden Betrag, und er würde beim Aufsteigen wachsen, wenn das Potentialgefälle selbst constant wäre. Da aber die gemessenen Werthe thatsächlich abnehmen, so müsste ohne Einfluss der Ballonladung das wirkliche Potentialgefälle noch stärker abnehmen, und insofern wir uns mit diesem qualitativen Beobachtungsergebniss begnügen, braucht die Ballonladung nicht in Rechnung gezogen zu werden.

Anders ist aber das Ergebniss, wenn wir unsere bisherige Annahme, dass der Ballon leitend sei, aufgeben. In einzelnen, wiewohl seltenen Fällen hat sich in der That gezeigt, dass Hülle und Seilwerk isolirten[1]), und besonders bei schönem Wetter kann nach lange anhaltender Einwirkung starker Sonnenstrahlung ein solcher Zustand wohl eintreten. Alsdann ist eine Entladung durch Ballastwerfen oder durch die Wirkung der Collectoren nicht anzunehmen, und ob unter diesen Umständen der Ballon während der Fahrt vielleicht sogar eine eigene Ladung gewinnen kann (durch Sonnenstrahlung oder Reibung von Netz und Hülle), ist nach bisheriger Erfahrung nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden. In diesen Fällen nun, und namentlich auch zur Erlangung quantitativer Werthe für die absolute Grösse des Potentialgefälles ist es nothwendig, die Einwirkung der Ballonladung auf den Ausfall der Messungen genau zu kennen.

Hierfür wurde von anderer Seite vorgeschlagen, die Werthe des Gefälles nicht bloss in verticaler, sondern gleichzeitig auch in horizontaler Richtung vom Ballon aus zu messen, denn da die Erdladung ja nur nach oben hin eine merkliche Aenderung zeigt, müsste eine etwaige Spannungsdifferenz in horizontaler Richtung lediglich der Ballonladung zugeschrieben werden und könnte zu deren Bestimmung dienen. Aber der Ausführung eines solchen Gedankens stehen gar zu grosse technische Schwierigkeiten entgegen. Am Ballon selbst eine wagerechte Stange als Träger der Collectoren anzubringen, ist unthunlich, weil Hülle und Netz zu beweglich sind, um eine solche einseitige Last zu tragen. Und wollte man vom Korbe aus eine derartige Vorrichtung hinausragen lassen, so müsste sie unter dem Ballon hervor sich weit genug erstrecken, damit die etwaige Ladung des Ballons auch wirklich mit genügend verschiedener Stärke auf die beiden an der horizontalen Stange befindlichen Collectoren wirken kann. Bedenkt man aber, dass z. B. bei meinen Beobachtungen der uns tragende Ballon eine Kugel von etwa 8,5 m Radius bildete, deren Mittelpunkt ungefähr 18 m über dem Korbrand sich befand, so erhellt daraus die Schwierigkeit des erwähnten Verfahrens, abgesehen

---

1) Börnstein, Ztschr. f. Luftsch. **12**. p. 237. 1893.

von der Nothwendigkeit, dass dem Beobachter behufs steter Controlle der Isolirung beständig alle Theile des Apparates leicht zugänglich sein müssen, unter den angedeuteten Verhältnissen aber diese Bedingung keineswegs erfüllt wäre.

Durch solche Erwägungen wurde ich zu der Frage geführt, ob nicht auch allein aus Messungen des verticalen Potentialgefälles Aufschluss über die Ballonladung erlangt werden könnte. Und ich glaube eine Beobachtungsmethode angeben zu können, welche in der That diese Aufgabe zu lösen geeignet ist. Das Verfahren besteht in der gleichzeitigen Anwendung von *drei* (statt der bisherigen zwei) in verschiedenen Höhen unter dem Korbe befindlichen Collectoren, deren Spannungsdifferenzen mittels zweier Electrometer gemessen werden. Nennt man diese drei Colleotoren A, B, C, das electrostatische Potential V und die Höhe h, so kann das verticale Potentialgefälle $\partial V / \partial h$ aus der Spannungsdifferenz $(A—B)$ oder $(B—C)$ entnommen werden. Wenn der Höhenunterschied von A nach B und von B nach C nur je 1 oder 2 m beträgt, so ist dieser Betrag klein gegen den Abstand vom Boden, aber nicht gegen den Abstand vom Ballon. Es wird also das Gefälle von A nach B merklich den gleichen Werth wie von B nach C haben, sofern es nur vom electrostatischen Felde der Erde herrührt. Findet man aber verschiedene Werthe der beiden Spannungs differenzen $(A—B)$ und $(B—C)$, so ist dieser Unterschied der Ballonladung zuzuschreiben. Gleichzeitig ergiebt derselbe Unterschied den zweiten Differentialquotienten $\partial^2 V / \partial h^2$; und wenn r den vom Ballon abwärts gerechneten Abstand bedeutet und $-M$ die Ladung des Ballons, so kann man auch schreiben:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial h^2} = -\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} = \frac{2M}{r^3}.$$

Beobachtet man während einer Luftfahrt diesen Werth, so giebt er genauen Aufschluss über das Vorhandensein und die Aenderungen der Ballonladung M, denn da r während der Fahrt unverändert bleibt, ist die vorstehende Grösse mit M proportional. Die Möglichkeit der Ausführung ist keinem Zweifel unterworfen, weil zu den bisher benutzten Vorrichtungen nur ein weiterer Collector und ein Electrometer hinzutreten, beide von der nämlichen Beschaffenheit, wie sie

durch die bisherigen Erfahrungen erprobt ist. Der Beobachter wird drei Collectoren in Gang halten und zwei Elektrometer beobachten müssen; diese Leistung erfordert zwar dauernde Aufmerksamkeit, übersteigt aber keineswegs das Durchschnittsmaass der bei physikalischen Messungen erforderlichen Thätigkeit.

Leider habe ich nur sehr geringe Aussicht, diese Methode in nächster Zeit selbst zu erproben. Darum veröffentliche ich die vorstehenden Betrachtungen in der Hoffnung und mit dem Wunsche, dass Fachgenossen, denen ein Ballon zugänglich ist, das geschilderte Verfahren anwenden und brauchbar finden möchten.

Berlin, Landwirthschaftliche Hochschule, October 1897.

(Eingegangen 10. October 1897.

13. *Zur Theorie der magneto-optischen Erscheinungen am Eisen, Nickel und Kobalt;* *von P. Drude.*

Eine Theorie dieser Erscheinungen ist kürzlich von Leathem[1]) veröffentlicht worden. Der Verfasser gelangt zu dem Schluss, dass seine Theorie mit den Experimenten gut übereinstimme, und zwar besser als die Theorie von Goldhammer[2]) und die meinige.[3])

Vielleicht ist Leathem zu dem zweiten Theil seines Schlusses veranlasst worden, weil er einen späteren Nachtrag[4]) zu meiner Theorie übersehen hat. Ich habe dort behauptet, dass meine Theorie die Beobachtungen vollkommen zu berechnen erlaubt, sofern man die in der ersten Fassung meiner Theorie eingeführte reelle magneto-optische Constante als complex[5]) annimmt, was also der Einführung zweier magneto-optischer Constanten entspricht. Diese Behauptung halte ich auch jetzt noch aufrecht, nachdem ein neues magneto-optisches Phänomen, welches eintritt, wenn die Magnetisirung des Spiegels senkrecht zur Einfallsebene des Lichtes liegt, von Wind[6]) theoretisch vorausgesagt

---

1) J. G. Leathem, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **190.** p. 89. 1897.

2) D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **46.** p. 71. 1892.

3) P. Drude, Wied. Ann. **46.** p. 353. 1892.

4) P. Drude, Wied. Ann. **52.** p. 496. 1894.

5) Wie eine complexe Constante aus den Differentialgleichungen folgt, habe ich im citirten Nachtrag angegeben. — Dass man übrigens mit einer reellen magneto-optischen Constante die Beobachtungen am Eisen auch für durchgehendes Licht sehr gut darstellen kann, habe ich in meiner ersten Arbeit, wie ich glaube, noch vollständiger, als Leathem durchdiscutirt. — In dem Nachtrag habe ich auch angegeben, weshalb in einer gewissen Richtung erneute Beobachtungen am Nickel und Kobalt wünschenswerth erscheinen. Ich halte es noch nicht für völlig ausgeschlossen, dass man auch für diese Metalle bei möglichst reinen Spiegeln mit einer reellen magneto-optischen Constanten auskommt.

6) C. H. Wind, Versl. d. Afd. natuurk. d. Kon. Akad. te Amsterdam, (1) **5.** Nr. 3. 1896; Wied. Beibl. **21.** p. 253. 1897.

und von Zeeman[1]) beobachtet worden ist, *und ich möchte hier hervorheben, dass die Leathem'sche Theorie die Beobachtungen genau so berechnen muss, wie meine erweiterte Theorie.*

Es lässt sich nämlich leicht zeigen, dass die Theorie von Leathem schon in den Ausgangsgleichungen sofort auf die meinige zu reduciren ist.

Die Ausgangsgleichungen von Leathem sind folgende (es sind die Buchstaben und Formelbezifferung wie in der Leathem'schen Arbeit gewählt):

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{\partial b}{\partial z} = 4\pi u, \quad \frac{\partial a}{\partial z} - \frac{\partial c}{\partial x} = 4\pi v, \quad \frac{\partial b}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial y} = 4\pi w,$$

$$(2) \quad \frac{\partial R}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial z} = -\frac{\partial a}{\partial t}, \quad \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial x} = -\frac{\partial b}{\partial t}, \quad \frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} = -\frac{\partial c}{\partial t},$$

$$(10) \quad \begin{cases} u = \frac{1}{H} P + \eta_3 Q - \eta_2 R, \\ v = \frac{1}{H} Q + \eta_1 R - \eta_3 P, \\ w = \frac{1}{H} R + \eta_2 P - \eta_1 Q. \end{cases}$$

Als Grenzbedingungen gelten (Grenze sei die Ebene $z = 0$):

(g) Stetigkeit von P, Q, a, b.

a, b, c bedeuten die Componenten der magnetischen Kraft, P, Q, R die der electrischen Kraft, u, v, w die des electrischen Stromes. $H, \eta_1, \eta_2, \eta_3$ sind vier complexe Constanten, und zwar ist η_1, η_2, η_3 gleich der complexen magneto-optischen Constante multiplicirt bez. mit den Richtungscosinus $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ der Magnetisirung des Spiegels, d. h. in Formel:

$$(37) \quad (\eta_1, \eta_2, \eta_3) = C_0 \cdot e^{i\varkappa}(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0).$$

Mein Erklärungssystem lautet:

$$(53) \quad A\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial y}(b_2 X - b_1 Y) - \frac{\partial}{\partial z}(b_1 Z - b_3 X)$$

und zwei analoge Gleichungen.

$$(53') \quad A\varepsilon' X = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y}$$

und zwei analoge Gleichungen.

1) P. Zeeman, Communic. from the Laborat. of Phys. at Leiden, Nr. 29. 1896; Wied. Beibl. **21.** p. 48. 1897.

Grenzbedingungen:

(58) Stetigkeit von L, M, $X + b_3 Y - b_2 Z$, $Y + b_1 Z - b_3 X$.

ε', b_1, b_2, b_3 sind complexe Constanten, es ist

$$(b_1, b_2, b_3) = b'(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0),$$

wo b' die complexe magneto-optische Constante ist. A ist reciproke Lichtgeschwindigkeit im freien Aether. X, Y, Z bedeuten die Componenten der electrischen, L, M, N die der magnetischen Kraft.

Setzt man nun

$$\text{(A)} \qquad a = -A L, \quad b = -A M, \quad c = -A N,$$

$$\text{(B)} \quad P = X + b_3 Y - b_2 Z, \quad Q = Y + b_1 Z - b_3 X, \quad R = Z + b_2 X - b_1 Y,$$

so gehen die Gleichungen (2) von Leathem in meine Gleichungen (53) über; ferner die Grenzbedingungen (g) von Leathem in meine (58). Die Gleichungen (1) und (10) von Leathem werden vermöge der Substitution (A):

$$\text{(C)} \qquad \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} = \frac{4\pi}{A}\left(\frac{1}{H} P + \eta_3 Q - \eta_2 R\right) \text{ etc.}$$

Da nun die Substitutionsgleichungen (B), wenn man nur bis auf erste Ordnung der magneto-optischen Constanten entwickelt, was in Anbetracht ihrer Kleinheit zulässig ist und was alle Theorien auch thun, ergeben:

$$X = P - b_3 Q + b_2 R \text{ etc.},$$

so folgt aus meinen Gleichungen (53'):

$$\text{(D)} \qquad \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y} = A \varepsilon' (P - b_3 Q + b_2 R) \text{ etc.}$$

Diese Gleichungen (D) sind nun identisch mit den Gleichungen (C) der Leathem'schen Theorie, es ist nur die Constantenbezeichnung eine andere.

Damit sind beide Theorien in ihren Ausgangsgleichungen völlig aufeinander reducirt.

Die Gleichungen (10) von Leathem kann man interpretiren als einen Halleffect für die Leitungs- und Verschiebungsströme. Auch Wind hat darauf aufmerksam gemacht, dass

man durch einen derartigen Ansatz eine ausreichende Grundlage für die Berechnung magneto-optischer Phänomene erhält. Mir scheint aber der Vortheil eines solchen Ansatzes vorläufig lediglich darin zu liegen, dass man bekanntere Gleichungsformen anwendet, vor allem auch darin, dass dann die Grenzbedingungen in der üblichen Form auszusprechen sind: Stetigkeit der der Grenze parallelen electrischen und und magnetischen Kraft. Auch Koláček[1]) hat eine magneto-optische Theorie mit dieser Form der Grenzbedingungen, auf die er ein besonderes Gewicht legt, veröffentlicht. — Eine wirklich physikalische Beziehung der magneto-optischen Erscheinungen zum Halleffect scheint mir bisher aber trotz der ähnlich zu formulirenden Gleichungen nicht erreicht zu sein, bisher stehen trotzdem beide Erscheinungsgebiete physikalisch unvermittelt nebeneinander.

In meiner, auch von Leathem citirten Arbeit habe ich auf p. 389 behauptet, dass die Constante b_2 keine magneto-optischen Effecte ausübt, d. h. dass solche nicht eintreten, wenn die Magnetisirung des Spiegels senkrecht zur Einfallsebene liegt. Diese Behauptung muss ich zurücknehmen, da ja von Zeeman in der That solche Effecte beobachtet worden sind. Es floss aber meine Behauptung nicht etwa aus falschen Schlussgleichungen meiner Theorie, sondern nur aus einer unvollständigen Discussion derselben.

Veranlasst durch die Beobachtungsweise von Righi habe ich nach magneto-optischen Effecten nur gesucht, falls das einfallende Licht genau, oder fast vollständig in oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist. Dann übt b_2 keinen Effect. Im allgemeinen übt aber b_2 wohl einen Effect aus, wie sofort aus den Gleichungen (68) meiner ersten Arbeit hervorgeht, in denen b_2 auftritt. Jene enthalten durchaus auch die Theorie des von Zeeman beobachteten Phänomens; den Nachweis, dass dasselbe in richtiger Weise berechnet wird, brauche ich nicht zu führen, da Leathem dieses für seine Theorie nachgewiesen, und sich soeben die Identität der Resultate beider Theorien ergeben hat.

---

1) F. Koláček, Ber. d. k. böhm. Gesellsch d. Wissensch. Math.-naturw. Kl. 1895.

Dieses Zeeman'sche Phänomen würde aber, wie mir scheint, aus der Goldhammer'schen Theorie allerdings nicht mit richtigem Vorzeichen folgen. Denn gerade bei diesem mit b_2 behafteten Gliede enthalten meine Schlussgleichungen (68) ein anderes Vorzeichen, als die Gleichungen, welche ich aus der Goldhammer'schen Theorie berechnet habe[1]), während für die anderen, bisher beobachteten magneto-optischen Phänomene die Goldhammer'sche Theorie und die meinige (mit complexer magneto-optischer Constanten) zu den gleichen Resultaten führen.

Im bisherigen sind Betrachtungen über Dispersionseigenschaften nicht angestellt worden, die Constanten sind als abhängig von der Schwingungsdauer des Lichtes anzusehen. Sowie man nach dem Muster der Theorie der anomalen Dispersion, welche zugleich die allgemeinste Dispersionstheorie ist, Gleichungen ansetzt, welche die Fähigkeit von Eigenschwingungen der Molecüle ausdrücken, werden die Constanten complicirte Functionen der Schwingungsdauer. Selbst ohne diese Complication stellen sich die Constanten als abhängig von der Schwingungsdauer dar, was schon mit ihrem Charakter als complexe Zahlen nothwendig verbunden ist. Es führt dann allerdings nicht jeder Ansatz der Theorie, der für die hier angestellten Betrachtungen völlig ausreichend ist, auch für die Dispersionserscheinungen zu einem, der Wirklichkeit sich gut anschliessendem Resultate.

Ich habe die vorstehenden Bemerkungen nicht unterdrücken zu sollen geglaubt, weil ich es im Interesse der Uebersicht und der Ersparniss zeitraubender Rechnungen für wichtig halte, dass man schon die Ausgangsgleichungen verschiedener Theorien miteinander vergleicht. Bei einer früheren Gelegenheit[2]) habe ich zeigen können, wie man durch ein solches Verfahren in den Lichttheorien mehr Klarheit gewinnen kann und vor allem vor dem müssigen Streben bewahrt bleibt, nach einer experimentellen Entscheidung zwischen zwei Theorien zu suchen, die beide nothwendig dieselben Resultate liefern

1) Vgl. P. Drude, Wied. Ann. **48.** p. 123. 1893; **49.** p. 695. 1893; D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **48.** p. 740. 1893.

2) P. Drude, Gött. Nachr. **11.** p. 366 u. 393. 1892.

müssen. — Bei jeder Theorie ist für den Physiker die Frage von höchster Bedeutung, was sie wirklich Neues zu liefern vermag, für das die bisherigen Theorien versagten. Deshalb sollten Untersuchungen über die Vergleichung der Ausgangsgleichungen der verschiedenen Theorien möglichst vorgenommen werden.

Leipzig, October 1897.

(Eingegangen 25. October 1897.)

14. *Nachtrag zu meinem Referat: Ueber Fernewirkungen; von P. Drude.*

In jenem Referat (Wied. Ann. Bd. 62. Heft 1. p. XXXIX) habe ich Maxwell als Autor des Satzes über die Energievertheilung der Gasmolecüle im stationären Zustande genannt. Der Autor jenes Satzes ist aber Boltzmann (Wien. Ber. [II] 58. p. 517. 1868). Die von mir citirte Arbeit Maxwell's (Cambr. Phil. Trans. 12. p. 547. 1878) enthält eine andere Ableitung jenes Boltzmann'schen Satzes.

15. *Specifische Cohäsion und Oberflächenspannung des erstarrenden Goldes; von Adolf Heydweiller.*

Das hiesige pharmazeutische Institut besitzt als Geschenk des Hrn. Commerzienrath Güttler mehrere Proben der schlesischen Goldausbeute in Reichenstein, darunter einen sehr regelmässig geformten flachen Tropfen, der zur Reinigung von Blei in der Kapelle geschmolzen und nach Bildung einer reinen Oberfläche unter Spratzen erstarrt ist. Seiner regelmässigen Gestalt und verhältnissmässigen Reinheit [1]) halber schien er mir zur Bestimmung der Capillarconstanten nach bekannten Methoden durch Ausmessung seiner Dimensionen wohl geeignet und wurde mir zu diesem Zwecke von dem Director des genannten Institutes, Hrn. Poleck, unter dessen Augen er entstanden ist, mit dankenswerther Freundlichkeit zur Verfügung gestellt.

Obwohl die bei diesen Messungen erreichte Genauigkeit zu wünschen übrig lässt, wird ihre Mittheilung doch von Interesse sein, da ausser einer ungefähren Bestimmung aus dem Tropfengewicht für nicht ganz reines, „mit Silber legirtes“ Gold durch Hrn. Quincke [2]) und einer weiteren vorläufigen Angabe desselben Forschers [3]), mit denen das Ergebniss meiner Messungen nicht übereinstimmt, über die Capillarconstanten des Goldes nichts bekannt zu sein scheint.

Die Ermittelung dieser Grössen für flüssige Körper aus den Dimensionen erstarrter Tropfen [4]) setzt voraus, dass beim Erstarren keine erheblichen Deformationen, sondern nur eine gleichmässige Contraction eingetreten ist.

---

1) Nach den metallurgischen Analysen der Goldhütte besitzen die Proben bis zu 99,5 Proc. Reingehalt, und nach Angabe von Hrn. Poleck ist das Spratzen nur bei sehr reinem Metall zu beobachten.

2) Quincke, Pogg. Ann. **135.** p. 621. 1868.

3) Quincke, Wied. Ann. **61.** p. 280. 1897.

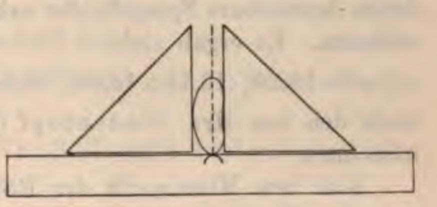
4) F. Kohlrausch, Leitfaden Art. 37b. II.

Dass dies in unserem Falle im wesentlichen zutrifft, ist aus den folgenden Mittheilungen ersichtlich; aber von kleinen Deformationen geben gewisse Unebenheiten der Oberfläche Kunde, die, an sich nicht bedeutend, doch die regelmässige Spiegelung und damit die Ausmessung des Krümmungshalbmessers stören und erschweren.

Die Bestimmung der specifischen Cohäsion geschah nach zwei Methoden; aus dem grössten Tropfendurchmesser und dem Abstande der Kuppe von der Ebene des grössten Umfanges einerseits, dem Krümmungsradius der Kuppe andererseits.

Die beiden Methoden sind in jüngster Zeit von Hrn. Lohnstein[1]) und Hrn. Siedentopf[2]) ausführlich behandelt worden; daselbst finden sich auch die weiteren Literaturangaben.

Der grösste Tropfendurchmesser $2\,T$ wurde mit dem Comparator zu 10,46 mm bestimmt mit Unterschieden von höchstens 0,03 mm in vier verschiedenen Richtungen; die Abweichung von der Rotationsfläche ist also unerheblich. Der Abstand h der Kuppe von der Ebene des grössten Umfanges



wurde in folgender Weise ermittelt: der Tropfen wurde mit einem grössten Durchmesser vertical zwischen zwei rechtwinkelige Glasprismen auf eine Spiegelglasplatte gestellt (vgl. die Figur); mit dem Ophthalmometer liess sich dann die zur Linie verkürzte, die Kuppe berührende Prismenfläche scharf auf die Berührungsstelle zwischen dem tiefsten Theile des Tropfens und seinem Spiegelbilde in der Glasplatte einstellen. Die an den Enden zweier senkrechten Durchmesser ausgeführten Messungen ergaben bei 21°:

$h = 2{,}470;\ 2{,}694;\ 2{,}574;\ 2{,}574,$ im Mittel 2,578 mm.

Da die Unterfläche des Tropfens nicht regelmässig und eben war, so war die genaue Senkrechtstellung der Durchmesser nicht sicher festzustellen; daher wird die grössere Ab-

1) Lohnstein, Wied. Ann. **53.** p. 1062. 1894; **54.** p. 713. 1895.
2) Siedentopf, Wied. Ann. **61.** p. 235. 1897.

weichung der ersten beiden auf den einen Durchmesser bezüglichen Werthe zum Theil rühren; ihr Mittel stimmt befriedigend mit den anderen beiden an dem zweiten Durchmesser erhaltenen Werthen.

Der Krümmungshalbmesser μ der Kuppe wurde in bekannter Weise mit dem Ophthalmometer ermittelt, dessen Angaben durch directe Vergleichung auf Millimeter reducirt wurden.

Die Bildgrösse wurde in vier, um etwa 45° gegeneinander geneigten Richtungen gemessen; die Objectgrösse betrug 200 mm, der Objectabstand 1300 und 1500 mm. Die Drehungswinkel des Ophthalmometers, ca. 16° bez. 14°, ergaben sich als die Mittelwerthe aus zehn Einstellungen nach beiden Seiten, deren grösste Unterschiede etwa 1° betrugen. Die schon erwähnten Unregelmässigkeiten der Oberfläche erschwerten die Messung sehr, und die Aufsuchung der Stellungen des Tropfens, bei denen brauchbare Spiegelbilder erhalten wurden, war ziemlich mühsam. Es ergab sich:

$$\mu = 14{,}20;\ 13{,}70;\ 14{,}06;\ 13{,}82,\ \text{im Mittel } 13{,}95 \text{ mm}$$

nach den von Hrn. Siedentopf (l. c.) angegebenen Formeln berechnet.

Aus dem Mittelwerth der Höhe h würde zunächst, wenn man den Tropfen als ∞ gross betrachten dürfte, der Werth der specifischen Cohäsion nach Hrn. Quincke sich ergeben

$$(1) \qquad a^2 = h^2 = 6{,}65 \text{ mm}^2.$$

Nach Hrn. Quincke[1]) würde daraus der Tropfendurchmesser für die Maximalhöhe zu $7{,}5\,a = 19{,}3$ mm folgen, und die Vergleichung mit Hrn. Quincke's Messungen an Alkohol zeigt, dass der vorstehende Werth um höchstens einige Procente von dem wahren abweichen wird. Nach Hrn. Worthington's Correctionsberechnung[2]) wäre er um 1,4 Proc. zu vergrössern, und es ergäbe sich:

$$(2) \qquad a^2 = 6{,}74 \text{ mm}^2.$$

Nach Hrn. Lohnstein[3]) würde sich aus den obigen Werthen für T und h ergeben:

1) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 356. 1877.
2) Worthington, Phil. Mag. (5) **20.** p. 51. 1885.
3) Lohnstein, Wied. Ann. **53.** p. 1062. 1894.

$$6{,}27 < a^2 < 6{,}60,$$

und wenn man den Mittelwerth aus den beiden Grenzen nimmt, ungefähr:

(3) $$a^2 = 6{,}43 \text{ mm}^2.$$

Bei der Ungenauigkeit, welche den vorstehenden Corrections- und Näherungsrechnungen anhaftet, halte ich es für zweckmässig, aus den obigen drei Werthen das Mittel zu nehmen und erhalte so nach der ersten Methode:

(I) $$a^2 = 6{,}61 \text{ mm}^2.$$

Für die zweite Methode ergiebt Hrn. Lohnstein's[1]) Näherungsrechnung die aufeinanderfolgenden Näherungswerthe von

$$y = \frac{T^2}{a^2}: y_1 = 5{,}00;\ y_2 = 3{,}92;\ y_3 = 4{,}127;\ y_4 = 4{,}145$$

und aus dem letzten, der von dem vorletzten um weniger als $^1/_2$ Proc. abweicht, folgt:

(4) $$a^2 = 6{,}60 \text{ mm}^2.$$

Die Tabellen von Bashforth und Adams liefern für die obigen Einzelwerthe von μ

$$a^2 = 6{,}49;\ 6{,}78;\ 6{,}57;\ 6{,}70 \text{ mm}^2$$

und für den Mittelwerth:

(5) $$a^2 = 6{,}63 \text{ mm}^2.$$ [2])

Als Mittel aus den Werthen (4) und (5) setze ich für die zweite Methode

(II) $$a^2 = 6{,}62 \text{ mm}^2,$$

und erhalte schliesslich als Hauptmittel aus den zufällig fast übereinstimmenden Ergebnissen der beiden Methoden:

$$a^2 = 6{,}61 \text{ mm}^2.$$

An diesem Werthe der specifischen Cohäsion ist noch eine Correction wegen der Wärmeausdehnung des Goldes anzubringen.

---

1) Lohnstein, Wied. Ann. **54.** p. 713. 1895.

2) Die vorstehenden Zahlen verdanke ich Hrn. H. Siedentopf der die mir hier nicht zugänglichen Tabellen von Bashforth freundlichst nachschlug; Hrn. Siedentopf's Interpolationsformel liefert für die obigen, ausserhalb ihres Gültigkeitsbereiches liegenden Werthe etwas (um 1,6 bis 1,9 Proc.) zu grosse Zahlen für a^2.

Nach den neueren Bestimmungen der Herren Holborn und W. Wien u. a. liegt der Schmelzpunkt des Goldes bei ca. 1070°; der lineare Ausdehnungscoefficient des festen Goldes zwischen 0 und 100° ist nach Matthiessen $0{,}0_4147$; nimmt man diesen Werth für die Ausdehnung bis zum Schmelzpunkt, so ergiebt sich die Volumenänderung des festen Goldes von 20—1070° zu 4,6 Proc.; hierzu kommt die Schmelzdilatation, die nicht bekannt ist. Nach den Bestimmungen des Hrn. M. Töpler[1]) an anderen Metallen und den von ihm gefundenen Gesetzmässigkeiten darf man aber annehmen, dass sie 3 Proc. des Volumens nicht übersteigt und wahrscheinlich kleiner ist. Ich nehme sie zu 2,5 Proc. an.

Es fragt sich indessen, ob diese ganze Volumenänderung beim Erstarren sich auf die äusseren Dimensionen des Tropfens übertragen hat, oder ob Hohlräume im Innern aufgetreten sind.

Hierüber giebt die specifische Gewichtsbestimmung Aufschluss; dieselbe ergab für den Goldtropfen das specifische Gewichts $s = 19{,}205$ bis 22,5°. — Vergleicht man diese Zahl mit den Bestimmungen von G. Rose an gepresstem Gold, die 19,33 — 19,34 ergaben, so folgt, dass die Hohlräume 0,7 Proc. des Gesammtvolumens nicht erreichen.

Nimmt man entsprechend die Erstarrungscontraction des äusseren Volumens zu 2 Proc. an, so folgt die gesammte Volumenänderung des flüssigen Goldes bei der Abkühlung vom Schmelzpunkte auf Zimmertemperatur gleich 6,6 Proc.

Um $^2/_3$ dieses Betrages, also um 4,4 Proc., ist mithin der obige Werth der specifischen Cohäsion, die Flächendimension hat, zu vergrössern, und es ergiebt sich schliesslich:

Die specifische Cohäsion des erstarrenden reinen Goldes in Berührung mit Luft ist mit einer Unsicherheit von etwa 5 Proc.

$$a^2 = 6{,}90\ mm^2;$$

daraus folgt seine Oberflächenspannung $\alpha = (a^2 s / 2)$, wenn die Dichte beim Schmelzpunkt 1070° $s = 18{,}1$ gesetzt wird:

$$\alpha = 62{,}4\ \frac{mg}{mm}.$$

Die specifische Cohäsion des Goldes ist also nicht sehr verschieden von der des Quecksilbers nach den neueren Bestimmungen.

1) M. Töpler, Wied. Ann. **53**. p. 376. 1894.

Hrn. Quincke's älterer Angabe [1]) zufolge ist für das mit Silber legirte Gold $a^2 = 11,71$ mm^2; $\alpha = 100,2$ mg/mm; $s = 17,1$; neuerdings [2]) giebt Hr. Quincke den Werth von a^2 sogar zu $2 \cdot 8,5 = 17$ mm^2, also stark abweichend von meinem Werthe, an. Der letztere fügt sich nicht in Hrn. Quincke's Regel, wonach die specifischen Cohäsionen beim Schmelzpunkt ganze Vielfache von 4,3 oder 8,5 sein sollen, und es ist durch die Art der Entstehung des Goldtropfens unwahrscheinlich, dass der Grund dafür in einer verunreinigten Oberfläche zu suchen ist.

Breslau, Juli 1897.

1) Quincke, Pogg. Ann. **135**. p. 628. 1868.
2) Quincke, Wied. Ann. **61**. p. 280. 1897.

(Eingegangen 14. Juli 1897.)

16. *Bemerkung zu meiner Mittheilung über „die Oberflächenspannung des Goldes“* [1]; *von Adolf Heydweiller.*

In der vorstehend citirten Arbeit führte ich an, dass von Hrn. Quincke zwei Angaben über die Capillarconstanten des Goldes vorliegen; dabei habe ich übersehen, dass Hr. Quincke noch in einer dritten Abhandlung, deren Titel (Ueber die Capillaritätsconstanten geschmolzener chemischer Verbindungen) dies nicht vermuthen lässt [2], Bestimmungen derselben Grösse mittheilt, die ebenso, wie die meinigen, auf Ausmessung erstarrter Tropfen beruhen. Es sind darin die Höhen, d. h. die verticalen Abstände von Kuppe und Bauch, an Tropfen verschiedenen Durchmessers ermittelt worden. Die grössten Tropfen von etwa 2 cm Durchmesser werden als unendlich gross betrachtet und die specifische Cohäsion gleich dem Quadrate ihrer Höhe gesetzt.

Nun zeigen aber spätere Messungen Hrn. Quincke's [3], dass die Tropfenhöhe mit wachsendem Durchmesser ein Maximum erreicht, das beträchtlich grösser ist, als die Höhe sehr grosser Tropfen; jenes Maximum scheint aber bei den grössten Goldtropfen noch nicht überschritten zu sein, und so sind die von Hrn. Quincke aus seinen Messungen abgeleiteten Werthe der Capillaritätsconstanten des Goldes, ebenso die des Silbers und Platins, viel zu gross. Nach dem niedrigen specifischen Gewicht (18,0 bis 0°) zu urtheilen scheint das Gold auch nicht rein gewesen zu sein.

Die Corrections- und Näherungsrechnungen der Herren Worthington und Lohnstein sind nur für grosse Tropfen

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. **62.** p. 694. 1897.
2) G. Quincke, Pogg. Ann. **138.** p. 141. 1869.
3) G. Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 356. 1877.

von mindestens einigen Centimeter Durchmesser abgeleitet und brauchbar und führen schon bei mittlerer Tropfengrösse zu widersprechenden Ergebnissen; die Methode der Tropfenhöhe bedarf daher, wenn man sie auf mittelgrosse Tropfen anwenden will, einer erneuten Durcharbeitung, während die Methode des Krümmungsradius der Kuppe auch auf solche mit hinreichender Genauigkeit anwendbar ist.

Breslau, October 1897.

(Eingegangen 27. October 1897.)

17. *Ueber die Aichung eines ballistischen Galvanometers mittels einer Rolle von bekannter Selbstinduction; von Max Wien.*

Die Aichung eines ballistischen Galvanometers geschieht gewöhnlich entweder mit Hülfe eines Condensators von bekannter Capacität oder nach der Thomson'schen Methode mit Hülfe einer langen Magnetisirungsspule mit primärer und secundärer Wickelung. Bei der Anwendung eines Condensators verursachen Leitung und Rückstandsbildung Fehler. Bei der Thomson'schen Methode muss die Windungszahl pro Längeneinheit und der Querschnitt des Solenoids genau bekannt sein. Es muss daher sehr sorgfältig und gleichmässig gewickelt werden. Bei der Messung des Durchmessers des Solenoids liegt in der Isolirung des Kupferdrahtes eine Fehlerquelle.

Die im Folgenden zu beschreibende Methode ist durchaus nichts Neues, sondern nur eine *Umkehrung der Maxwell'schen Methode zur Messung von Selbstpotentialen mittels Wheatstone'scher Brücke und ballistischem Galvanometer.* Da das Selbstpotential von Rollen sich genauer mit Wechselstrom messen lässt, so ist es vortheilhaft, umgekehrt mittels einer Rolle von bekannter Selbstinduction, z. B. einer Einheitsrolle[1]), ein ballistisches Galvanometer zu aichen.

Die *Theorie* ergiebt sich direct aus den Maxwell'schen Gleichungen.[2]) Im Zweige 1 einer Wheatstone'schen Brückencombination $\binom{1\,2}{3\,4}$ befinde sich eine Rolle mit dem Selbstpotential p. Die anderen Zweige sollen keine merkliche Selbstinduction besitzen. Die Widerstände der vier Brückenzweige seien w_1, w_2, w_3, w_4, der des Galvanometerzweiges w_0. Die Brücke sei im Gleichgewicht und die Stärke des constanten Stromes im Batteriezweig J. Dann ist die Electricitätsmenge, welche beim Oeffnen des Batteriezweiges durch das Galvanometer fliesst:

$$Q = \frac{J(w_3 + w_4) \cdot w_4 \cdot p}{[w_0(w_3 + w_4) + w_3(w_2 + w_4)][w_1 + w_2 + w_3 + w_4]} \cdot$$

---

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 553. 1896.

2) Maxwell, Phil. Trans. (1) 155. p. 475.

Es sei $w_1 = w_2 = w_3 = w_4 = w$, dann ist:

$$Q = \frac{J \cdot p}{4(w_0 + w)}.$$

J wird mittels eines geeigneten Strommessers bestimmt. Q kann variirt werden durch Aenderung von J, p oder w_0, dem Widerstand des Galvanometerzweiges, wobei man gleichzeitig den eigenen Widerstand des Galvanometers eliminiren kann. Ist α der Ausschlag des Galvanometers, so ist der ballistische Reductionsfactor b gegeben durch:

$$b = \frac{J \cdot p}{4\alpha(w_0 + w)}.$$

Bei der experimentellen Ausführung bestehen die Zweige 2, 3, 4 der Brücke aus gleichen Rheostatenwiderständen. Im Zweige 1 befindet sich die Rolle mit bekannter Selbstinduction. Der Widerstand dieses Zweiges wird durch hinzugefügten Rheostatenwiderstand und schliesslich mittels eines Platindrahtes mit Quecksilberschleifcontact genau abgeglichen. Die Stromintensität J wird an dem Strommesser abgelesen und dann der beim Oeffnen des Batteriezweiges entstehene Ausschlag des Galvanometers (α) beobachtet.

Die grösste Fehlerquelle bei der Methode liegt in Wärmewirkungen. Zur Vermeidung derselben arbeitet man am besten bei stets geschlossenem Galvanometerzweig und misst den Impulsivausschlag nur bei *Stromöffnen*, nicht bei Stromschluss oder Umkehr. Bei constantem Strom werden nach Stromschluss die verschiedenen Brückenzweige sich ungleich erwärmen, und daher ein zunächst schnelleres, dann immer langsameres Wandern der Galvanometernadel zu beobachten sein. Man öffnet den Strom zur Beobachtung des Ausschlages, wenn die Nadel gerade durch den Nullpunkt — Ruhelage bei geöffnetem Batteriezweig — geht. Dies an sich bequeme Wandern darf natürlich nur sehr langsam sein, d. h. die während der Zeit des Impulsivausschlages zurückgelegte Strecke muss neben dem Ausschlag selbst zu vernachlässigen sein. Sonst ist der Strom zu stark, bez. der Draht der Widerstände oder der Inductionsrolle zu dünn.

Die Voraussetzung der Methode ist, dass der Ausschlag α ausschliesslich von der Selbstinduction der Rolle herrührt.

Man kann sich davon überzeugen, indem man die Rolle durch einen gleichen bifilaren Widerstand ersetzt, wobei beim Stromöffnen kein merklicher Ausschlag entstehen darf.

Beispiel. Es wurde ein Sauerwald'sches Galvanometer älterer Construction nach dieser Methode geaicht. Dasselbe besass ein 4 cm langes astatisches Nadelpaar, Kupferdämpfung und einen Widerstand von 1,70 Ohm bei 19,5° C. Als Inductionsrollen wurden zwei Einheitsrollen zu 10^8 cm verwandt. Ihr genaues Selbstpotential betrug zusammen $p = 2{,}0022 \cdot 10^8$ cm. Die Stromstärke J wurde mit einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer gemessen. Der Widerstand der vier Brückenzweige w betrug je 100 Ohm. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Aichung. J ist in Ampère, $w + w_0$ in Ohm, Q in Coulomb, α in reducirten Scalentheilen gegeben:

J variirt, $w_0 + w$ constant.

J	$w_0 + w$	Q	α	b
0,02712	101,7	$1{,}334 \cdot 10^{-5}$	$-$ 69,8	$1{,}916 \cdot 10^{-7}$
0,02712	101,7	$1{,}334 \cdot 10^{-5}$	+ 69,9	$1{,}914 \cdot 10^{-7}$
0,05417	101,7	$2{,}666 \cdot 10^{-5}$	$-$ 139,4	$1{,}912 \cdot 10^{-7}$
0,05417	101,7	$2{,}666 \cdot 10^{-5}$	+ 139,3	$1{,}913 \cdot 10^{-7}$
0,08086	101,7	$3{,}978 \cdot 10^{-5}$	$-$ 208,7	$1{,}906 \cdot 10^{-7}$
0,08086	101,7	$3{,}978 \cdot 10^{-5}$	+ 208,9	$1{,}904 \cdot 10^{-7}$

J constant, $w_0 + w$ variirt.

J	$w_0 + w$	Q	α	b
0,08086	301,7	$1{,}341 \cdot 10^{-5}$	$-$ 70,2	$1{,}911 \cdot 10^{-7}$
0,08086	301,7	$1{,}341 \cdot 10^{-5}$	+ 70,3	$1{,}909 \cdot 10^{-7}$
0,08086	151,7	$2{,}667 \cdot 10^{-5}$	$-$ 139,7	$1{,}909 \cdot 10^{-7}$
0,08086	151,7	$2{,}667 \cdot 10^{-5}$	+ 139,8	$1{,}908 \cdot 10^{-7}$
0,08086	101,7	$3{,}978 \cdot 10^{-5}$	$-$ 209,0	$1{,}904 \cdot 10^{-7}$
0,08086	101,7	$3{,}978 \cdot 10^{-5}$	+ 209,2	$1{,}902 \cdot 10^{-7}$

Offenbar ist der Reductionsfactor nicht genau constant, er ist geringer für grössere Ausschläge, wie für kleinere, und für negative Ausschläge grösser wie für positive. Jedoch übersteigen die Abweichungen vom Mittelwerth kaum die Grenzen der Ablesungsfehler.

Zum Vergleich wurde das Galvanometer auch nach der *Thomson'schen Methode* geaicht. Die angewandte Hülfspule hatte einen Querschnitt von 11,1 cm² und 4,80 Windungen

auf 1 cm. Der Widerstand des secundären Kreises betrug 2,571 Ohm. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle gegeben:

J	Q	a	b
0,02525	1,324	— 69,8	$1,897 . 10^{-7}$
0,02525	1,324	+ 69,8	$1,897 . 10^{-7}$
0,05060	2,653	— 140,1	$1,894 . 10^{-7}$
0,05060	2,653	+ 140,2	$1,893 . 10^{-7}$
0,07689	4,032	— 213,2	$1,891 . 10^{-7}$
0,07689	4,032	+ 213,6	$1,887 . 10^{-7}$

Der Gang des Reductionsfactors ist derselbe, wie oben. Der absolute Betrag seines Mittelwerthes ist etwa um 7 pro mille kleiner. Die Differenz dürfte der oben erwähnten Unsicherheit bei der Bestimmung der Constanten der Hülfsspule zuzuschreiben sein.

Würzburg, Phys. Inst. d. Univ., October 1897.

(Eingegangen 27. October 1897.)

18. *Zur Thermodynamik der Luminescenz;* *von K. Wesendonck.*

Hr. E. Wiedemann[1]) hat seiner Zeit bemerkt, dass bei den sogenannten Luminescenzerscheinungen die der Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde liegende Annahme, Wärme könne nicht von selbst von einem Körper niederer Temperatur zu einem solchen höherer übergehen, nicht mehr zutreffe, indem ein solcher Uebergang wohl möglich sei in dem vorliegenden Falle. Es wird dann eine Anordnung beschrieben, bei der ein luminescirender Körper von der Temperatur 0° eine Platinhülle von 1° weiter erwärmt. Aehnlich vermöge eine mit Kohlensäure entlichtete Flamme von 500° einen sie umgebenden Platincylinder von 700° unter geeigneten Umständen weiter zu erhitzen. Mir erscheint indessen die Schlussfolgerung des Hrn. E. Wiedemann nicht ganz einwurfsfrei und erlaube ich mir, da eine Erörterung des vorliegenden Gegenstandes von anderer Seite mir nicht bekannt, die folgenden Betrachtungen mitzutheilen.

In den von Hrn. E. Wiedemann angeführten Beispielen scheint mir gar nicht direct ein Wärmeübergang von einem kälteren zu einem wärmeren Körper vorzuliegen, sondern lediglich eine Erwärmung der Platinhülle auf Kosten von Leuchtenergie (eventuell Schwingungsenergie). Dieser letztere Vorgang hat aber nach Clausius einen positiven Verwandlungswerth, und so lange nicht ein grösserer negativer bei der luminescirenden Substanz nachgewiesen, kann der Vorgang sehr wohl von selbst stattfinden. Das Verhältniss ist einigermaassen ähnlich dem eines vibrirenden Körpers, der durch Reibung sei es direct, sei es indirect durch Vermittelung eines Zwischenmediums einen anderen Körper auf eine höhere Temperatur

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 38. p. 485. 1889.

bringt, als er selbst besitzt. Darin liegt kein Widerspruch gegen den Clausius'schen Grundsatz. [1]) Damit dieser verletzt wird, müsste die luminescirende Substanz Wärme abgeben, d. h. im Sinne der kinetischen Theorie, das normale Verhältniss zwischen translatorischer und intramolecularer Energie, wie es einer bestimmten Temperatur entspricht, in ein anderes normales Verhältniss, welches einer anderen Temperatur zukommt, übergehen. Ist die Luminescenz mit chemischen oder sonstigen Aenderungen verbunden, so ist eventuell deren Verwandlungswerth in Betracht zu ziehen.

Einigermaassen bedenklich erscheint es mir übrigens auch von einer Temperatur der Strahlung an sich zu sprechen. Temperatur kommt der Wärme zu, diese kann in Strahlung übergehen und umgekehrt, aber es erscheint mir fraglich ob man Strahlung direct wie Wärme behandeln darf. Wärme ist im Sinne der kinetischen Theorie ungeordnete Bewegung, Licht und Wärmestrahlen, insbesondere linear polarisirte, sind das aher nicht. Es sollen hiermit indessen nichtdie bedeutungsvollen Resultate beanstandet werden, welche Hr. Wien entwickelt hat, nur eine etwas andere Ausdrucksweise erscheint vielleicht wünschenswerth.

Was die Abweichungen von Stokes'schen Sätzen bei gewissen Fluorescenzerscheinungen betrifft, so dürfte die Frage, dass hier kein unbedingter Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie vorliegt, durch die Ausführungen des Hrn. Wien [2]) ihre Erledigung gefunden haben. Hr. Salet [3]) allerdings hat gestützt auf einen von Potier und Pellat [4]) entwickelten Satz darzuthun gesucht, die Stokes'sche Regel erscheine als eine nothwendige Folge des zweiten Haupttheoremes der Thermodynamik. Die wie mir scheint

1) Vgl. Clausius, Mechan. Wärmetheorie, 2. Aufl. **1.** p. 224. 1876 und **2.** p. 310 ff. 1879.

2) Wien, Wied. Ann. **52.** p. 165. 1894.

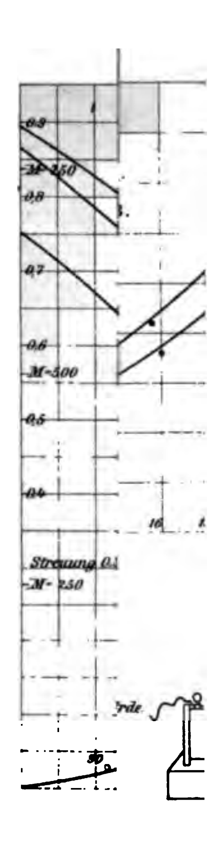
3) Salet, Compt. rend. **115.** p. 283. 1892. Vgl. Beibl. **16.** p. 741. 1892; Zeitschr. f. physik. Chemie **10.** p. 793. 1892.

4) Pellat, Compt. rend. **107.** p. 34. 1888; Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **2.** p. 767. 1888; Beibl. **13.** p. 141. 1889.

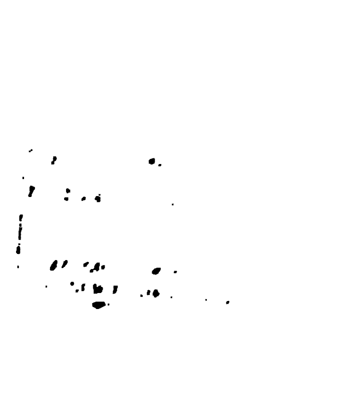
völlig gerechtfertigte Kritik obigen Satzes durch Hrn. Nernst[1]) entzieht indessen der Salet'schen Beweisführung gänzlich den Boden. Ich glaube demnach, dass der Clausius'sche Satz auch bei den Luminescenzphänomen bislang in seiner alten Form zu Recht besteht.

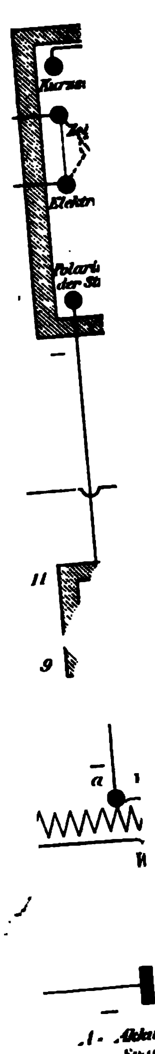
1) Nernst, Fortschritte d. Physik im Jahre 1888. **44.** 1. Abth. p. 130. 1894.

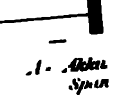
(Eingegangen 16. September 1897.)



M-750
0,7
M-500
0,5
0,4
0,3
M-250
0,2
5







lein.

